ch. an. I

UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA
FACULTATEA DE CHIMIE

Lect.univ.dr. LIANA SIMONA SBÂRNĂ

BAZELE TEORETICE ALE CHIMIEI ANORGANICE

LUCRĂRI PRACTICE
DE
LABORATOR

TIPOGRAFIA UNIVERSITĂȚII DIN CRAIOVA
2003

INTRODUCERE

Chimia anorganică studiază proprietăţile a peste o sută de elemente, de la metale cu reactivitate foarte ridicată (Na) la metale nobile, cu reactivitate foarte scăzută (Au), şi de la nemetale foarte reactive, agresive (F) la gaze practic nereactive (He).

Această mare varietate de elemente şi compuşi constituie o mare atracţie a chimiei anorganice.

Dincolo însă de interesul teoretic pe care îl trezeşte chimia anorganică, ea prezintă şi o deosebită importanţă practică.

Într-adevăr, acest domeniu este în strânsă conexiune cu celelalte domenii ale ştiinţei.

Este de amintit rolul pe care îl joacă ionii (în special cei metalici) în bioanorganică.

Dezvoltarea chimiei anorganice impulsionează dezvoltarea fizicii, dar şi a tehnicii, întrucât compuşii chimici anorganici au un rol esenţial în apariţia unor tehnologii de ultimă oră, dar şi în crearea sau îmbunătăţirea calităţii unor materiale moderne: catalizatori, semiconductori, supraconductori, trasori luminoşi, materiale ceramice performante, dispozitive optice neliniare.

Impactul dezvoltării chimiei anorganice asupra mediului înconjurător este de asemenea de mare importanţă.

Chimia anorganică are un impact industrial considerabil, opt dintre primii zece compuşi chimici - clasificaţi după cantitatea care se produce pe scară industrială - fiind compuşi chimici anorganici.

Lucrarea de faţă se doreşte a fi un îndrumar pentru studenţi în însuşirea unor noţiuni fundamentale de chimie anorganică şi aplicarea practică a acestor cunoştinţe.

Cartea este adresată studenţilor din anul I al Facultăţii de Chimie, dar poate fi utilă şi colegilor lor de la Facultatea de Fizică şi Facultatea de Electromecanică.

2005 - 2006

(1) Studiul struct. molec. Refracţii atomice. Refracţia de leg. (pg. 25)
(2) Det. echivalentului ch. pt. o sare (carbonat de Ca) (pg. 45)
(3) Det. vitezei de coroziune. (pg. 91)
(4) Det. constantei de vitegă pt o reacţie de ordinul I (pg. 117)
5. Rezistenţa substanţelor. (pg. 51)

CUPRINS

Analiza dimensională.....3

Unităţi de măsură pentru mărimile fizice 3

Sistemul internaţional de unităţi de măsură (S.I.).

Mărimi fizice fundamentale.

Unităţi de măsură fundamentale.....6

Mărimi fizice derivate.

Unităţi de măsură derivate.....7

Multipli şi submultipli pentru unităţile de măsură S.I. 8

Constante fundamentale.....9

Factori de conversie.....10

Reprezentarea datelor prin grafice.....11

Avantaje ale reprezentării grafice.....11

Unele indicaţii pentru trasarea corectă a graficelor.....13

Interpretarea fizică a unui grafic.....15

Norme de protecţie a muncii în laborator.....19

Reguli generale.....19

Primul ajutor în cazul arsurilor.....22

Primul ajutor în cazul intoxicaţiilor..... 23

Studiul structurii moleculare.

Refracţii atomice. Refracţii de legătură..... 25

Solubilitatea substanţelor..... 33

Determinarea masei molare a aerului..... 37
Determinarea echivalentului chimic pentru o sare.....45
Puritatea substanţelor..... 51
Determinarea concentraţiei unei soluţii. Acidimetria..... 59
Studiul proceselor redox. Permanganometria..... 69
Verificarea experimentală a legii lui Hess..... 79
Determinarea căldurii de neutralizare
a unui acid tare cu o bază tare..... 87
Determinarea vitezei de coroziune..... 91
Electroliza. Protecţia metalelor împotriva coroziunii..... 99
Influenţa concentraţiei asupra vitezei de reacţie.....109
Determinarea constantei de viteză
pentru o reacţie de ordinul I..... 117

Bibliografie..... 127

ANALIZA DIMENSIONALĂ

UNITĂŢI DE MĂSURĂ PENTRU MĂRIMILE FIZICE

Analiza dimensională prezintă o deosebită importanţă în toate ramurile chimiei şi fizicii. Cu ajutorul ei poate fi verificată corectitudinea oricărei relaţii (până la un factor adimensional), pe baza "condiţiei de omogenitate a formulelor fizice".

Această condiţie se referă la faptul că toţi membrii unei egalităţi de tipul A + B + C + ... + = 0 trebuie să fie de aceeaşi natură, având aceeaşi unitate de măsură. Spre exemplu, o relaţie de tipul "p_1 + mg = p_2" este vizibil incorectă, întrucât termenul mg nu are unitate de presiune (N/m^2), ci unitate de forţă (N).

Orice mărime fizică *X* trebuie scrisă întotdeauna ca produsul dintre valoarea ei "X" şi unitatea ei de măsură notată "<X>" sau "[X]". Neindicarea unităţii de măsură face imposibilă compararea a două mărimi fizice de aceeaşi natură. Informaţia "m_1=1000 şi m_2=1" este incompletă, ea nefiind suficientă pentru compararea celor două mase întrucât 1000 cg >1g, în timp ce 1000 g = 1kg iar 1000g < 1t.

Stabilirea valorii de adevăr a unei propoziţii referitoare la o mărime fizică se poate face, de asemenea, doar specificând unitatea de măsură a

acesteia cu maximă precizie, o ipoteză de genul "temperatura corpului uman este de 98,6 grade" nefiind ceea ce logica numește "o propoziție" ea putând fi în același timp adevărată sau falsă. Dacă ne referim la scara Celsius valoarea de adevăr a acestei aserțiuni este 0 (falsul). Dacă însă ne referim la scara Fahrenheit valoarea de adevăr devine 1 (adevărul) având în vedere relația dintre valorile temperaturii exprimate în grade Celsius, respectiv grade Fahrenheit :

$$t(^0C) = 5/9\ [t(^0F) - 32]$$

Este evident că exprimând aceeași mărime fizică X în unități de măsură diferite se obțin valori diferite, raportul mărimilor fiind inversul raportului dintre unități:

$$X = x_1\ [X_1\ ] = x_2\ [X_2\ ] = ...$$

$$x_1 / x_2 = [x_2] / [x_1]$$

ș.a.m.d.

Trecerea de la unitatea de măsură [$X^{\cdot}$] la unitatea de măsură [X^{*}] se realizează scriind relația dintre unități :

$$[X^{\cdot}] = n\ [X^{*}].$$

Astfel, pentru a afla câți eV reprezintă $3,2 \times 10^{-18}$ J, se scrie relația dintre J și eV :

$$3,2 \times 10^{-18}\ J = 3,2 \times 10^{-18} \times \frac{1}{1,6.10^{-19}}\ eV = 20\ eV.$$

Este de menţionat faptul că mărimea fizică X, variaţia ei ΔX şi implicit diferenţiala ei dX au aceeaşi unitate de măsură, aşa încât, de exemplu, unitatea de măsură a operatorului Laplace este:

$$[\Delta] = \left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] = m^{-2}$$

Logaritmul unei mărimi fizice X, $\ln X$ (sau mai general $\log_a X$), este adimensional.

Într-adevăr,

$$[\ln X] = [d(\ln X)] = [dX/X] = [dX] / [X] = 1$$

$$\log_a X = \ln X / \ln a$$

Exponentul u al unei funcţii e^u este adimensional, aceasta putându-se observa uşor, fie remarcând faptul că

$$u = \ln(e^u)$$

deci, pe baza observaţiei anterioare

$$[u] = [\ln(e^u)] = 1$$

fie scriind

$$[e^u] = [d(e^u)] = [e^u du] = [e^u] \times [du]$$

de unde

[du]=1

[u]=1.

Există mărimi fizice ale căror unităţi de măsură diferă de la o situaţie la alta (spre exemplu, constanta de viteză).

Toate aceste consideraţii reliefează importanţa cunoaşterii unităţilor de măsură şi a legăturilor dintre acestea.

SISTEMUL INTERNAŢIONAL DE UNITĂŢI DE MĂSURĂ (S.I.). MĂRIMI FIZICE FUNDAMENTALE. UNITĂŢI DE MĂSURĂ FUNDAMENTALE

Unităţile de măsură pentru mărimile fizice fundamentale se numesc unităţi de măsură fundamentale şi sunt prezentate în tabelul de mai jos, împreună cu unităţile lor S.I.

Mărimea fundamentală	Unitatea de măsură S.I	Simbolul
Lungimea	metru	m
Masa	kilogram	kg
Timpul	secundă	s
Cantitatea de substanţă	mol	mol
Intensitatea curentului electric	amper	A
Intensitatea luminoasă	candela	cd
Temperatura termodinamică	Kelvin	K

Mărimile fizice fundamentale reprezintă setul minimal de mărimi necesar pentru a deduce, din unităţile de măsură ale acestora, unitatea de măsură pentru orice altă mărime fizică.

MĂRIMI FIZICE DERIVATE. UNITĂŢI DE MĂSURĂ DERIVATE

Mărimile fizice ale căror unităţi de măsură se exprimă ca funcţii de unităţile fundamentale se numesc mărimi fizice derivate, unităţile lor fiind, desigur, unităţi derivate.

Unităţile diverselor mărimi fizice se găsesc din relaţiile de definiţie pentru mărimile respective:

$F = m.a$ $\quad [F] = N = kg.m.s^{-2}$

$p = F/S$ $\quad [p] = N/m^2 = kg.m^{-1}.s^{-2}$

$L = F.d$ $\quad [L] = J = N.m = kg.m^2.s^{-2}$

$Q = I.t$ $\quad [Q] = C = A.s$

$U = L/Q$ $\quad [U] = V = J/C = kg.m^2.s^{-3}.A^{-1}$

$C = Q/U$ $\quad [C] = F = C/V = kg^{-1}.m^{-2}.s^4.A^2$

$B = F/Il$ $\quad [B] = T = N/(A.m) = kg.s^{-2}.A^{-1}$

Modalitatea de a obţine o astfel de relaţie nu este unică. Astfel, relaţia

$$V=\frac{N.m}{C}$$

poate fi obţinută din:

a) $U=\frac{L}{Q}$

b) $F = K \frac{Q_1 \cdot Q_2}{\varepsilon_r . r^2}$ şi $V = K. \frac{Q_1}{\varepsilon_r . r}$ (prin împărţirea celor două relaţii)

c) $E=V/r$ şi $E=F/Q$ (de asemenea prin împărţirea celor două relaţii)

MULTIPLI ŞI SUBMULTIPLI PENTRU UNITĂŢILE DE MĂSURĂ S.I.

Factor de multiplicare	Prefix	Simbol	Factor de multiplicare	Prefix	Simbol
10^{18}	exa	E	10^{-18}	atto	a
10^{15}	peta	P	10^{-15}	femto	f
10^{12}	tera	T	10^{-12}	pico	p
10^{9}	giga	G	10^{-9}	nano	n
10^{6}	mega	M	10^{-6}	micro	μ
10^{3}	kilo	K	10^{-3}	mili	m
10^{2}	hecto	h	10^{-2}	centi	c
10^{1}	deca	da	10^{-1}	deci	d

CONSTANTE FUNDAMENTALE

c (viteza luminii în vid) = $2,99.10^{8}\ m.s^{-1}$

e (sarcina electrică elementară) = $1,60.10^{-19}\ C$

D (unitatea atomică de masă) = u.a.m. = $1,66.10^{-27}$ kg (1 Dalton)

h (constanta lui Planck) = $6,63.10^{-34}\ J.s$

k (constanta lui Boltzmann) = $1,38.10^{-23}\ J.K^{-1}$

m_e (masa de repaus a electronului) = $9,10.10^{-31}$ kg

m_p (masa de repaus a protonului) = $1,67.10^{-27}$ kg

m_n (masa de repaus a neutronului) = $1,67.\ 10^{-27}$ kg

μ_B (magnetonul Bohr-Procopiu) = $9,27.10^{-24}\ A.m^2$

N_A (numărul lui Avogadro) = $6,023.10^{23}\ mol^{-1}$

R (constanta generală a gazelor a lui Reignault) = $8,31\ J.K^{-1}mol^{-1}$

R (constanta lui Rydberg) = $1,09.10^{7}\ m^{-1}$

a_0 (prima rază Bohr) = $1,53.10^{-10}\ m$

V_0 (volumul molar în condiţii normale) = $2,24.10^{-2}\ m^3.mol^{-1}$

ε_0 (permitivitatea vidului) = $8,85.10^{-12}\ F.m^{-1}$

μ_0 (permeabilitatea vidului) = $4\ \pi.10^{-7}\ T.m.A^{-1}$

g (accelerația gravitațională) = $9,80\ m.s^{-2}$

$K = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$ (constanta din legea Coulomb) = $9.10^{9}\ m.F^{-1}$

FACTORI DE CONVERSIE

1 cal = 4,184 J

1 eV = $1,60.10^{-19}$ J

1 eV $\rightarrow$ 8066 cm^{-1}

1 Å = 10^{-10} m

1 Fr = 3,33 10^{-10} C^{-1}

1 dyn = 10^{-5} N

1 SV = 300 V

1 erg = 10^{-7} J

1 D = $3,33.10^{-30}$ C.m

1 Gs = 1 Oe = 10^{-4} T

REPREZENTAREA DATELOR PRIN GRAFICE

AVANTAJE ALE REPREZENTĂRII GRAFICE

În urma realizării oricărei experienţe de laborator, datele obţinute pe cale experimentală sunt centralizate în "tabele funcţionale", numite astfel datorită faptului că ele prezintă dependenţa unor mărimi fizice de alte mărimi fizice.

Reprezentarea datelor prin tabele este o etapă absolut necesară. De multe ori însă, este util a nu ne rezuma doar la această etapă, continuând studiul fenomenelor prin realizarea ulterioară şi a unei reprezentări grafice a datelor, fapt ce conferă semnificative avantaje, dintre care amintim:

1) Reprezentarea datelor prin grafice permite realizarea unei imagini intuitive rapide asupra dependenţei unei mărimi fizice y de o altă mărime fizică x, relevând aspecte care nu reies în mod evident din tabele.

Putem astfel stabili:

a) caracterul liniar sau neliniar al dependenţei y = y(x);

b) punctele de intersecţie ale curbei experimentale cu axele de coordonate;

c) punctele de extrem şi punctele de inflexiune;

d) panta graficului, în fiecare punct;

e) eventuale caracteristici de periodicitate în şirul de date experimentale.

2) Pe baza unor astfel de observaţii se pot da interpretări fizice pertinente privitoare la fenomen, putându-se uneori stabili formule empirice pentru descrierea acestuia.

3) În numeroase cazuri se pot determina:

a) $y(x_0)$, cu $x_0 \in [x_1,x_2]$, x_1şi x_2 fiind două valori consecutive tabelate ;

b) $x(y_0)$ cu $y_0 \in [y_1,y_2]$, y_1 şi y_2 fiind două valori din tabel ale funcţiei, valori între care nu mai există o alta, tabelată.

Acest procedeu, de aflare a unor valori intermediare pentru argument sau pentru funcţie pe baza reprezentării grafice se numeşte interpolare.

4) În multe situaţii, este posibilă determinarea unor valori ale argumentului sau ale funcţiei, - $x(y_0')$ respectiv $y(x_0')$ - pentru cazul în care x_0', y_0' nu aparţin intervalului de valori tabelate, procedeul numindu-se extrapolare.

5) Unele reprezentări grafice ale datelor obţinute experimental fac posibilă determinarea unor constante fizice fundamentale pe cale grafică.

Un astfel de exemplu va fi prezentat la finalul acestui paragraf.

UNELE INDICAŢII PENTRU TRASAREA CORECTĂ A GRAFICELOR

1. Graficul se trasează cu creionul pe hârtie milimetrică sau pe un alt tip de hârtie specială adecvată (hârtie semilogaritmică, hârtie pentru analize spectrale, ş.a.m.d.).

2. Va fi utilizat sistemul de coordonate rectangulare, format din abscisă şi ordonată.

3. Pe abscisă se vor reprezenta valorile argumentului ("cauza"), iar pe ordonată valorile funcţiei ("efectul").

4. Punctele graficului vor fi aflate prin intersectarea perpendicularelor în punctele x_i, $f(x_i)$ pe axele de coordonate.

5. Punctele graficelor vor fi marcate prin semne diferite în cazul când pe aceeaşi hârtie vor fi reprezentate mai multe grafice.

6. În cazul în care se pot aprecia erorile absolute comise, reprezentarea va indica aceste erori prin segmente, în special atunci când ele sunt diferite pe diferitele porţiuni ale graficului.

7. Curba experimentală se trasează întotdeauna printre puncte şi nu prin puncte.

8. Pe fiecare axă de coordonate se va indica denumirea sau simbolul mărimii respective şi în mod obligatoriu, unitatea de măsură.

9. Pe axe se evidenţiază numai valori echidistante ale argumentului, nu şi valori intermediare implicate în determinările de laborator.

10. Nu este obligatoriu ca originea axelor să reprezinte valoarea nulă a argumentului şi a funcţiei, fiind însă obligatorie înscrierea pe grafic a valorilor ce corespund originii sistemului de coordonate.

11. Este absolut necesară, pentru o reprezentare cât mai clară şi mai intuitivă, alegerea unei scale corespunzătoare atât pe abscisă cât şi pe ordonată.

12. Dacă, pentru uşurinţa scrierii, pe axă sunt notate valori ale mărimii X cu "a" ordine de mărime mai mari decât cele reale, indicaţia mărimii pe axă va fi $10^{a}X$, şi nu $10^{-a}X$.

Exemplu: Dacă pe abscisă este reprezentată fracţia molară x_i a unui component al unui amestec, şi în loc de scrierea (0; 0,1; 0,2 ... 1) este preferată scrierea (0; 10; 20; ... 100) mărimea reprezentată pe axă nu mai este desigur x_i, ci $10^2 x_i$.

Astfel, din citirea valorilor înscrise pe abscisă se pot deduce corect valorile fracţiei molare:

$$10^2 x_i = 30$$

$$x_i = 0,3$$

pe când, prin comiterea greşelii frecvente de a fi înscris pe axa abscisă $10^{-2} x_i$, citirea ar fi dus la un rezultat nu numai eronat, dar chiar şi lipsit de sens fizic:

$10^{-2} x_i = 30$

$x_i = 3000$ (eroare !)

Analog, dacă valorile înscrise pe axă sunt mai mici decât cele reale, puterea lui 10 va fi mai mică decât zero.

INTERPRETAREA FIZICĂ A UNUI GRAFIC

Prin iradierea molibdenului cu unde electromagnetice de diferite energii se obţine următoarea depedenţă a energiei cinetice maxime a fotoelectronilor emişi de frecvenţa radiaţiei incidente, $E_{c,max}$ (ν):

Nr crt.det.	$\nu.10^{-14}$ (Hz)	$E_{c,max}.10^{19}$ (J)
1	11	0,5
2	13	1,75
3	19	5,50
4	21	6,75

a) Trasaţi graficul $E_{c,max}(\nu)$;

b) Ce fel de dependenţă evidenţiază acest grafic?

c) Două dintre legile efectului fotoelectric pot fi enunţate pe baza acestei reprezentări grafice. Care sunt acestea?

d) Prin interpolare să se deducă:

- cărei frecvenţe îi corespunde o valoare a energiei cinetice de 3.10^{-19}J

- care este energia cinetică a fotoelectronilor emişi atunci când frecvenţa radiaţiei incidente este $\nu = 17.10^{14}$ Hz;

e) Prin extrapolare, să se deducă energia cinetică $E_{c,max}$ corespunzătoare unei frecvenţe $\nu = 23.10^{14}$ Hz;

f) Să se deducă prin extrapolare frecvenţa de prag a molibdenului;

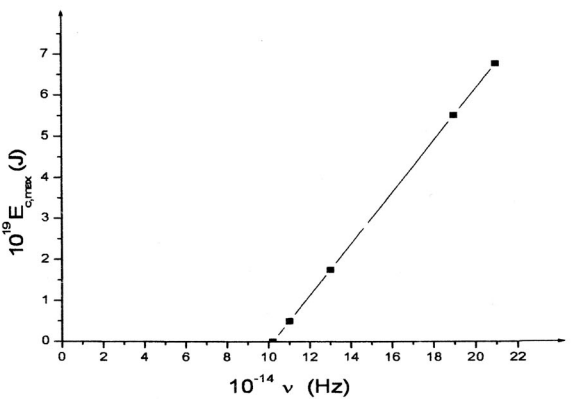
g) Să se calculeze panta graficului ;

h) Care este semnificaţia fizică a pantei?

Ce constantă fizică fundamentală poate fi determinată cu ajutorul acestui grafic?

Răspunsuri :

a)



(pe hârtia milimetrică, o scară convenabilă este: 2.10^{13} Hz / mm şi respectiv 5.10^{-21} J / mm).

b) Dependenţa energiei cinetice de frecvenţă este liniară.

c) "Menţinând fluxul luminos constant, dar mărind de n ori frecvenţa fasciculului luminos, energia cinetică maximă a fotoelectronilor creşte de n ori."

" Efectul fotoelectric apare doar dacă frecvenţa fasciculului incident depăşeşte o valoare minimă ν_0, numită frecvenţă de prag."

d) 15.10^{14} Hz

$4{,}25.10^{-19}$ J

e) $8.\ 10^{-19}$J

f) $\nu_0 = 10{,}2.10^{14}$ Hz

h) Panta are semnificaţia constantei lui Planck, pentru că

$$\text{tg}\ \alpha = \frac{E_c}{\nu - \nu_0}$$

unde α este unghiul format de grafic cu abscisa, iar pe de altă parte, se cunoaşte că

$$h = \frac{E_c}{\nu - \nu_0}$$

şi de aici :

$tg\ \alpha = h$

S-a calculat deci, pe cale grafică, o constantă fizică fundamentală.

Valoarea astfel găsită, $h = 6{,}25.\ 10^{-34}$ J.s, se poate compara cu cea teoretică, $h = 6{,}63.\ 10^{-34}$ J.s.

NORME DE PROTECŢIE A MUNCII ÎN LABORATOR

REGULI GENERALE

În laboratoarele de chimie, pentru ca experienţeele să reuşească fără să se întâmple accidente, trebuie să se ţină seama cu cea mai mare grijă de proprietăţile substanţelor cu care se lucrează.

De asemenea, este absolut necesar să se cunoască perfect modul cum funcţionează aparatele folosite.

Când nu cunoaştem proprietăţile substanţelor trebuie neapărat ca experimentele să fie făcute cu cantităţi mici.

În ceea ce priveşte aparatele de laborator, înainte de a începe o experienţă este absolut necesar să încercăm funcţionarea acestor aparate.

Pentru reuşita experienţelor de laborator trebuie să fie respectate cu stricteţe următoarele reguli de laborator:

- vasele cu care se lucrează să fie perfect spălate;

- sticlele să nu fie lăsate deschise pe mese;

- să nu se amestece dopurile de la o sticlă la alta;

- fiecare sticlă de reactiv să poarte o etichetă pe care să fie trecută corect formula substanţei conţinute;

- când se toarnă reactivi din sticlă, să nu se prelingă peste etichete, distrugându-se şi făcând în felul acesta greu sau chiar imposibil de citit numele reactivului.

Întrucât sunt puţine soluţiile şi substanţele din laborator care să nu fie toxice sau caustice, acestea nu trebuie să fie niciodată :

- gustate

- mirosite puternic

- aduse în contact direct cu pielea.

Când se lucrează cu materii inflamabile sau explozive, trebuie respectate cu cea mai mare stricteţe măsurile de precauţie indicate pentru asemenea siuaţii:

- să nu se încălzească brusc;

- încălzirea să se facă în vase care rezistă la încălzire;

- în caz că se produce un accident să se stingă becurile de gaz, să fie îndepărtat, cu calm, tot ceea ce ar contribui la mărirea accidentului (hârtii, sticle cu lichide inflamabile etc.);

- să se încerce stingerea incendiului folosind, cu cea mai mare grabă, dar pe cât posibil fără panică, în primul rând nisipul, care nu trebuie să lipsească din laborator, extinctoarele, şi numai în ultimă instanţă, în caz de mare pericol, să fie chemaţi pompierii.

Când se fac experienţele în eprubete, acestea nu trebuie îndreptate nici spre faţa experimentatorului, dar nici spre faţa vecinilor, ci întotdeauna într-o direcţie în care nu se află nimeni.

Substanţele periculoase ca fosfor, metale alcaline, benzină, sulfură de carbon, să nu fie aruncate în coşurile cu gunoi, ci strânse cu grijă şi folosite cu altă ocazie (dacă este posibil) sau aruncate imediat în condiţii specifice fiecărui caz în parte.

De asemenea, când se lucrează cu cărbuni, aceştia, chiar dacă aparent sunt stinşi, să nu fie puşi în lada unde se găsesc şi ceilalţi cărbuni nefolosiţi, pentru a evita posibilitatea de aprindere.

Experienţele care se fac cu degajări de gaze toxice, urât mirositoare (hidrogen arseniat, hidrogen sulfurat, monoxid de carbon, etc.) se efectuează întotdeauna sub nişă, iar gazul nu trebuie să fie mirosit.

În timpul lucrului în laborator, nu se aruncă hârtii pe jos sau la chiuvetele de apă, evitând înfundarea ţevilor de canal.

Nu se aruncă la canal reactivi sau substanţe care să atace ţevile de apă (mercur, acizi concentraţi)

Pentru a preîntâmpina distrugerea hainelor prin stropire cu substanţe colorante, este bine ca experimentatorul să aibă un halat şi să aibă la

îndemână o cârpă cu care să şteargă masa de lucru, în caz că se varsă vreo substanţă.

Înainte de plecarea din laborator se spală şi se pun în ordine vasele cu care s-a lucrat, nelăsându-se materialul folosit pe mese, şi nepunându-l în alt loc decât în acela de unde a fost luat.

Întotdeauna, înainte de a părăsi laboratorul, se controlează becurile de gaz, să nu fie uitate deschise.

La plecare, trebuie să se verifice să nu se lase niciodată becuri aprinse în laborator.

PRIMUL AJUTOR îN CAZUL ARSURILOR

După gravitate, arsurile cauzate de căldură se pot clasifica astfel:

- **Arsuri de gradul I** (roşeaţă);

Pe arsură se aplică imediat un tampon de vată îmbibată cu alcool etilic.

- **Arsuri de gradul II** (băşici);

Se tamponează imediat arsura cu vată îmbibată cu alcool sau cu o soluţie de permanganat de potasiu 3-5% sau cu o soluţie 5% tanin proaspăt preparat.

- **Arsuri de gradul III** (distrugerea ţesutului);

Se acoperă rana cu un pansament sterilizat şi se anunţă de urgenţă medicul.

În cazul arsurilor provocate de acizi tari se spală arsura cu multă apă, apoi se spală cu o soluţie de bicarbonat de sodiu 5%.

Arsurile provocate de baze se spală cu multă apă şi se tamponează cu acid boric sau oţet diluat de 10 ori, apoi se spală cu multă apă.

PRIMUL AJUTOR ÎN CAZUL INTOXICAŢIILOR

În cazul intoxicaţiilor cu:

- **acid azotic, acid sulfuric, acid clorhidric,** se administrează per os apă albuminoasă, lapte, soluţii neutralizante alcaline, apă de calciu, pungă cu gheaţă pe epigastru;

- **sodă caustică (NaOH), potasă caustică (KOH),** se administrează per os soluţie de acid acetic 1%, oţet diluat , zeamă de lămâie, pungă cu gheaţă pe epigastru, comprese reci în jurul gâtului, ceai de muşeţel;

- **amoniac,** se fac spălături cu acid acetic 1%, oţet diluat, apă albuminoasă, se administrează vomitive (apă şi untdelemn);

- **hidrogen sulfurat,** se transportă accidentatul la aer curat şi i se face respiraţie artificială şi oxigenoterapie sub presiune;

- **brom (vapori de brom şi bromuri),** în intoxicaţiile prin inhalaţie se miros cu precauţie vapori de alcool şi se va inspira aer curat, iar în intoxicaţiile prin ingerare se fac spălături gastrice cu apă amidonată, apă albuminoasă şi se va administra ulei de ricin, precum şi diverse stimulente (cofeină, stricnină, etc);

- **clor,** se va face aeraţie, oxigenoterapie, inhalaţie de vapori de apă;

- **crom (bicromat de potasiu),** se face spălătură gastrică cu o soluţie de bicarbonat de sodiu 2%;

- **cupru (sulfat de cupru),** se administrează vomitive, se fac spălături gastrice cu ferocianură de potasiu 0,1%;

- **iod (tinctură de iod),** se recomandă spălătură gastrică cu apă albuminoasă, apă amidonată, apă călduţă în înghiţituri mici, lapte;

- **permanganat de potasiu,** se dă accidentatului cât mai repede să înghită 2-3 albuşuri de ou amestecate cu lapte sau apă, apoi se face spălătură gastrică masivă cu apă albuminoasă sau bicarbonat de sodiu 1% ;

-**azotat de argint,** se administrează vomitive, se fac spălături gastrice cu soluţie de NaCl 3%, apă albuminoasă, lapte.

Ch. cu. II

L1

STUDIUL STRUCTURII MOLECULARE. REFRACŢII ATOMICE. REFRACŢII DE LEGĂTURĂ

Se reaminteşte că:

Indicele de refracţie absolut al unui lichid este o proprietate fizică importantă care îl caracterizează.

Pentru apa distilată, indicele de refracţie absolut are valoarea n(apă) ≅ 4/3.

Pentru lichidele uzuale, indicele de refracţie absolut are o valoare cuprinsă între 1,3 şi 1,7.

Consideraţii teoretice

Pentru o substanţă pură în stare lichidă, refracţia molară se calculează cu formula celor doi Lorentz :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho}$$

unde n este indicele de refracţie absolut al substanţei respective, M este masa molară iar ρ - densitatea ei.

Aşadar, cum unităţile de măsură în Sistemul Internaţional (S.I.) sunt kg/mol şi, respectiv, kg/m^3, rezultă că unitatea de măsură în S.I. pentru

raportul M/ρ (volumul molar) şi implicit pentru refracţia molară este m^3/mol, însă în mod uzual se foloseşte ca unitate de măsură un submultiplu al acesteia, cm^3/mol.

Coincidenţa dintre unităţile de măsură pntru refracţia molară şi volumul molar nu este întâmplătoare : refracţia molară nu reprezintă, în fond, altceva decât volumul ocupat de un mol de substanţă, făcând însă abstracţie de spaţiile libere intermoleculare (volumul molar reprezintă volumul ocupat de un mol de substanţă, incluzând spaţiile libere dintre molecule).

În concordanţă cu această interpretare, este de aşteptat ca refracţia molară să fie întotdeauna mai mică decât volumul molar, ceea ce se şi confirmă prin faptul că raportul

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}$$

este întotdeauna subunitar.

O proprietate importantă a refracţiei molare o constituie aditivitatea sa în raport cu refracţiile atomice - pe de o parte - şi cu refracţiile de legătură - pe de altă parte.

Mai exact, refracţia molară se poate exprima atât ca sumă a refracţiilor atomice (corespunzătoare tuturor atomilor componenţi ai moleculei respective), cât şi ca sumă a refracţiilor de legătură (corespunzătoare tuturor legăturilor covalente din moleculă).

Substanţe chimice folosite:

- apă distilată ;

- o substanţă conţinând în moleculă un atom de oxigen hidroxilic (etanol);

CH_3-H_2C-OH (etanol sau alcool etilic) C_2H_6O

- o substanţă conţinând în moleculă un atom de oxigen eteric (eter etilic)

$CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3$ (dietil eter sau eter etilic) $C_4H_{10}O$

- o substanţă conţinând în moleculă un atom de oxigen carbonilic (acetonă) $CH_3-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-CH_3$ (propanonă sau dimetil cetonă sau acetonă) C_3H_6O

Scopul lucrării:

Lucrarea are drept scop investigarea structurii moleculare prin metoda refractometrică.

Se urmăreşte determinarea experimentală a indicelui de refracţie absolut, în scopul calculării valorii experimentale a refracţiei molare şi a comparării acesteia cu valorile teoretice corespunzătoare aceleiaşi mărimi, calculate prin două procedee: ca sumă a refracţiilor atomice, respectiv ca sumă a refracţiilor de legătură.

Modul de lucru:

- În scopul determinării indicelui de refracţie absolut se utilizează refractometrul portabil.

- Se pun câteva picături din proba de studiat (lichid incolor) pe suprafaţa prismei aparatului.

- Se acoperă cu lamela subţire transparentă din sticlă.

- Se îndreaptă aparatul spre o sursă de lumină (naturală sau artificială).

- Se citeşte indicaţia aparatului, a, corespunzătoare limitei de separaţie dintre domeniul alb şi domeniul albastru. Ea este cuprinsă între 0 şi 15, scala aparatului fiind gradată în acest interval, aşa cum se arată în figurile 1 şi 2 (figura 1 corespunde etalonului - apă distilată - pentru care a = 0, în timp ce figura 2 surprinde un caz al unui lichid oarecare, cu a ≠ 0).

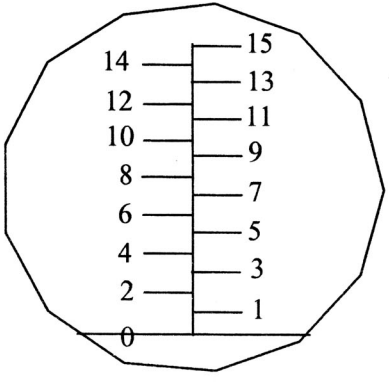


Fig.1. Indicaţia refractometrului portabil pentru lichidul în raport cu care a fost etalonat - apă distilată - (a = 0)

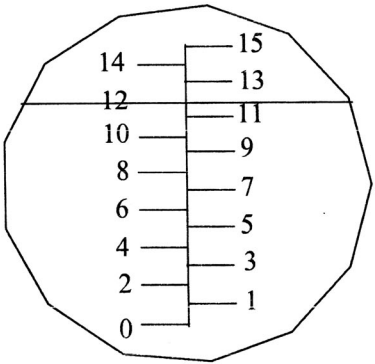


Fig.2. Indicaţia refractometrului portabil pentru un lichid incolor oarecare ($a \neq 0$)

- Cum aparatul este etalonat între 1,3330 (pentru care a = 0) şi 1,3600 (pentru care a = 15), rezultă că fiecare diviziune adaugă 0,0018 la valoarea de referinţă, corespunzătoare, aşa cum s-a amintit anterior, apei distilate.

- Aşadar, indicele de refracţie absolut are valoarea ;

$$n = 1,3330 + 0,0018 \cdot a$$

unde a este indicaţia citită pe scala aparatului.

29

Modul de calcul

Pentru calculul refracţiei molare pe cale expermentală, R^{exp}, se aplică formula celor doi Lorentz :

$$R^{exp} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{\rho}$$

$$[R]_{SI} = \frac{m^3}{mol} = \frac{cm^3}{mol}$$

având indiceie de refracţie absoiut n citit cu ajutorul refractometrului, iar densităţile având următoarele valori :

$\rho_{apă} = 0{,}997\ g/cm^3$

$\rho_{etanol} = 0{,}789\ g/cm^3$

$\rho_{eter\ etilic} = 0{,}716\ g/cm^3$

$\rho_{acetonă} = 0{,}791\ g/cm^3$

Pentru calculul refracţiei molare pe cale teoretică, R_1^{exp} şi R_2^{exp}, se foloseşte aditivitatea refracţiei molare.

Anume, refracţia molară se poate exprima ca sumă a refracţiilor atomice ale tuturor atomilor din moleculă (metoda 1), dar şi ca sumă a refracţiilor de legătură (metoda 2).

Spre exemplu, pentru apă, pe de o parte

$R_1^{teor} = 2[H] + [O]$ (ca suma a refractilor atomice a tuturor atomilor *30* din molecula)

unde [H] şi [O] sunt refracţiile atomice pentru hidrogen şi pentru oxigenul hidroxilc, iar pe de altă parte

$$R_2^{teor} = 2[O-H]$$ (suma a refracţiilor atomice de legătură)

în care [O – H] este refracţia legăturii oxigen-hidrogen.

Este necesară deci cunoaşterea refracţiilor atomice pentru toţi atomii care apar în constituenţa moleculelor studiate (apă, alcool etilic, dietil eter, acetonă.

Aceste date sunt cuprinse în tabelul 1.

Tabelul 1. Refracţiile atomice ale atomilor prezenţi în moleculele de apă, etanol, eter etilic şi acetonă

Atomul	Refracţia atomică cm^3/mol
atom de carbon hibridizat sp^3 -C-	2,418
atom de carbon hibridizat sp^2 =C-	2,284
atom de hidrogen -H	1,100
atom de oxigen hidroxilc -O-H	1,525
atom de oxigen eteric -O-	1,643
atom de oxigen carbonilic =C=O	2,211

Este necesară de asemenea cunoaşterea refracţiilor de legătură pentru toate legăturile care apar în moleculele studiate (apă, alcool etilic, dietil eter, acetonă).

Aceste date sunt cuprinse în tabelul 2.

Tabelul 2. Refracţiile atomice ale legăturilor care apar în moleculele de apă, etanol, eter etilic şi acetonă

Legătura chimică	Refracţia de legătură cm^3/mol
legătură simplă carbon-carbon	1,296
legătură carbon-hidrogen	1,676
legătură dublă carbon-oxigen	3,442
legătură simplă carbon-oxigen	1,541
legătură oxigen-hidrogen	1,789

Referatul va conţine:

- Noţiuni generale privitoare la scopul lucrării şi metodele de realizare a acestui scop;
- Modalitatea de calcul pentru R^{exp}, R_1^{teor} şi R_2^{teor};
- Un tabel rezumând datele experimentale, rezultatele obţinute prin calcul, precum şl erorile absolute şi relative corespunzând celor două metode de calcul al refracţiei molare:

Proba	n	ρ g/cm^3	M g/mol	R_1^{teor} g/mol	R_2^{teor} g/mol	ε g/mol	δ	R^{exp} g/mol	ε g/mol	δ
apă		0,997								
alcool		0,789								
eter		0,716								
cetonă		0,791								

SOLUBILITATEA SUBSTANŢELOR

Se reaminteşte că:

Amestecurile omogene de substanţe se numesc soluţii (atunci când proprietăţile fizice sunt aceleaşi în orice punct, dar proprietăţile chimice pot diferi în două puncte distincte, avem de a face cu un amestec omogen).

În general, prin "soluţie" se înţelege "soluţie lichidă", dar termenul se poate extinde şi asupra altor amestecuri omogene. Spre exemplu, aerul poate fi considerat o soluţie gazoasă, iar aliajele pot fi numite soluţii solide.

Soluţiile au cel puţin doi componenţi: solvatul (substanţa care se dizolvă) şi solventul (substanţa în care se dizolvă solvatul).

Se defineşte:

Solubilitatea reprezintă proprietatea unei substanţe (solvat) de a se dizolva într-o alta, care de cele mai multe ori este lichidă (solvent). Solubilitatea depinde de temperatură (la gaze şi de presiune) şi este puternic influenţată de compatibilitatea dintre solvent şi solvat (în general, substanţele cu molecule polare se dizolvă în solvenţi polari, în timp ce substanţele cu molecule nepolare se dizolvă în solvenţi nepolari).

Coeficientul de solubilitate este dat de cantitatea maximă de solvat ce se poate dizolva în 100 g solvent, la o anumită temperatură (evident, la o altă temperatură el va avea o altă valoare).

Substanţe chimice folosite:

o substanţă solidă solubilă în apă, apă distilată.

Scopul lucrării:

Lucrarea îşi propune stabilirea dependenţei de temperatură a coeficientului de solubilitate, prin trasarea aşa-numitei « curbe de solubilitate », care nu este altceva decât graficul ce prezintă variaţia coeficientului de solubilitate în funcţie de t (temperatura exprimată în grade Celsius).

Modul de lucru:

- Se cântăreşte un creuzet conţinând o anumită cantitate de substanţă solidă (masa este M_0).

- Într-un pahar Berzelius mic, conţinând 10 ml apă distilată, la temperatura camerei t_1 (determinată în prealabil cu ajutorul termometrului), se dizolvă substanţă, puţin câte puţin, amestecând continuu cu o baghetă.

- Atunci când pe fundul paharului rămân câteva granule ce nu mai pot fi dizolvate, se cântăreşte din nou creuzetul cu substanţă (masa este acum M_1).

- Se umple cu apă un pahar Berzelius mai mare, ale cărui dimensiuni permit imersarea paharului mic cu ajutorul unui triunghi de calcinare.

- Se încălzeşte paharul mare (care conţine paharul mic), pe o sită de azbest aflată deasupra unui bec de gaz, până la o temperatură t_2. Se dizolvă în continuare substanţă în paharul mic, puţin câte puţin, amestecând continuu cu bagheta.

- Se determină prin cântărire masa creuzetului cu substanţă, M_2, în momentul în care pe fundul paharului mic rămân câteva granule ce nu mai pot fi dizolvate.

- Se încălzeşte paharul mare până la o temperatură t_3. Se dizolvă în continuare substanţă în paharul mic, puţin câte puţin, sub amestecare continuă.

- Se determină prin cântărire masa creuzetului cu substanţă, M_3, în momentul în care pe fundul paharului rămân câteva granule ce nu mai pot fi dizolvate.

- Se repetă această secvenţă de operaţiuni la temperaturi superioare t_4, t_5, ... , t_n, obţinându-se masele M_4, M_5, ... ,M_n pentru creuzetul conţinând din ce în ce mai puţină substanţă solidă.

Modul de calcul:

Se vor calcula, pentru fiecare temperatură t_i, masa de substanţă ce s-a dizolvat la acea temperatură :

$m_i = M_0 - M_i$

unde i = 1, 2, 3, ... , n.

Se aplică regula de trei simplă pentru calculul coeficientului de solubilitate la fiecare dintre temperaturile t_i :

10 g apă ..... m_i g substanţă

100 g apă ..... S_i g substanţă

de unde evident :

$S_i = 10\ m_i = 10\ (M_0 - M_i)$

S_i fiind chiar coeficientul de solubilitate la temperatura t_i.

Referatul va conţine:

- Noţiuni generale privitoare la scopul lucrării şi metodele de realizare a acestui scop;
- Modalitatea de calcul pentru S_i la diverse temperaturi;
- Graficul S = f(t), trasat pe hârtie milimetrică, care permite extrapolări şi interpolări, reprezentând tocmai curba de solubilitate pentru substanţa respectivă.

DETERMINAREA MASEI MOLARE A AERULUI

Se reaminteşte că:

Aerul este un amestec de gaze care alcătuieşte straturile inferioare ale atmosferei.

Compoziţia chimică a aerului,în volume, păstrând numai valorile procentelor mai mari decât 0,01, este :

78,09 % N_2

20.93 % O_2

0,93 % Ar

0,03 % CO_2

Aceste elementele constituie componenţii permanenţi ai aerului.

Concentraţia acestor elemente în aerul atmosferic este practic aceeaşi pretutindeni.

În general, n mol de gaz (considerat perfect) ocupă în condiţii normale un volum egal cu 22,4 l.

Prin *condiţii normale* se înţeleg următoarele valori ale temperaturii şi presiunii:

$T \equiv T_0 = 273$ K ($t = 0$ °C)

$p \equiv p_0 = 1$ atm $= 760$ mm Hg $= 1{,}013$ N/m^2

Ecuaţia fundamentală a gazelor perfecte are forma:

$$p_0V_0 / T_0 = pV / T$$

de unde:

$$V_0 = pVT_0 / Tp_0$$

unde V_0 este volumul de gaz în condiţii normale iar V este volumul de gaz la temperatura T şi presiunea p (pentru a atinge scopul acestei lucrări, se va considera atât dioxidul de carbon cât şi aerul ca fiind gaze perfecte).

Reactivi folosiţi:

$CaCO_3$

soluţie HCl 0,5 N

apă distilată

Reactiia chimică studiată:

$$CaCO_3 + 2\ HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

Scopul lucrării:

Se doreşte determinarea masei molare a aerului, cunoscând masa molară a dioxidului de carbon, prin tratarea carbonatului de calciu cu o soluţie de acid clorhidric.

Modul de lucru

- Se aspiră apă distilată în interiorul biuretei a doua, citindu-se diviziunea iniţială a_{in} (este indicat ca aceasta să fie chiar diviziunea maximă înscrisă pe biuretă).

- Instalaţia folosită este o variantă a aparatului Kipp.

- Se utilizează un stativ metalic pe care este prinsă, cu ajutorul unei cleme, o biuretă (figura 3).

- Această biuretă, prevăzută cu robinet, are capătul liber (mai apropiat de diviziunea zero) în sus, iar în partea de jos se continuă cu un furtun subţire de cauciuc, care face legătura între biuretă şi un vas spălător

- Vasul spălător comunică, pe de altă parte, printr-un furtun de cauciuc, cu un tub subţire de sticlă rotunjit, al cărui capăt liber intră într-un balon cu fundul plat, a cărui masă iniţială m_0 a fost determinată în prealabil prin cântărire.

- Se umple biureta cu soluţia de acid clorhidric.

- Se introduce în vasul spălător o cantitate de carbonat de calciu.

- Se deschide robinetul biuretei cu acid, constatându-se o efervescență în interiorul vasului spălător, care se soldează cu acumularea de dioxid de carbon în balonul cu fundul plat, întrucât acest gaz este mai greu decât aerul.

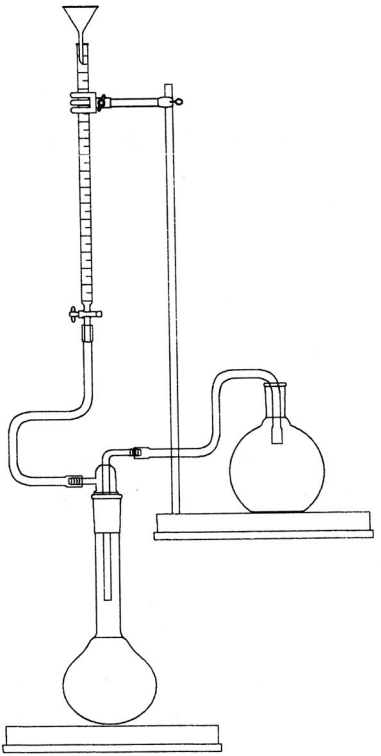


Fig.3. Dispozitivul experimental utilizat pentru determinarea masei molare a aerului

- Se cântăreşte balonul.

- Se reface instalaţia, se continuă experimentul, se cântăreşte din nou balonul, aceste operaţii repetându-se până când balonul se dovedeşte a avea o masă constantă, notată m, fapt ce atestă umplerea cu dioxid de carbon.

- Se va ţine cont că masa iniţială a balonului, m_0, este suma dintre masa sticlei m* şi masa aerului m(aer), iar masa finală, m, a acestuia, este suma dintre masa sticlei m* şi masa dioxidului de carbon $m(CO_2)$.

$$m_0 = m^* + m(aer) \qquad (*)$$

$$m = m^* + m(CO_2) \qquad (**)$$

- Se umple acum balonul cu apă, care apoi se varsă într-un cilindru gradat

- Se determină volumul balonului V.

- Acesta este deci volumul ce fusese ocupat în condiţii de laborator de către cantitatea de gaz studiată, fie că era vorba despre aer, (înainte de începerea eperimentului), fie că era vorba despre dioxid de carbon (după terminarea experimentului).

Modul de calcul:

Considerând atât aerul, cât şi dioxidul de carbon ca fiind gaze perfecte, se poate scrie pentru ambele:

$$p_0V_0 / T_0 = pV / T$$

de unde:

$$V_0 = pVT_0 / Tp_0$$

Având V cunoscut prin procedeul simplu descris anterior, se determină astfel V_0, volumul care ar fi fost ocupat în condiţii normale, de către către cantitatea de gaz studiată. fie că este vorba despre aer, (înainte de începerea eperimentului), fie că este vorba despre dioxid de carbon (după terminarea experimentului).

Pentru determinarea masei de dioxid de carbon studiate, se foloseşte regula de trei simplă :

44 g CO_2 - - - - - - - - - - - - - 22,4 l

$m(CO_2)$ - - - - - - - - - - - - - - - - V_0

Cunoscând acum $m(CO_2)$, din (**) se exprimă m* şi se introduce în (*), calculându-se astfel m(aer):

$$m^* = m - m(CO_2)$$

$$m(aer) = m_0 - m^*$$

Pentru determinarea masei molare a aerului se foloseşte regula de trei simplă :

M g aer- - - - - - - - - - 22,4 l

m(aer) - - - - - - - - - - - - V_0

Se compară valoarea găsită experimental cu cea calculată pornind de la compoziţia chimică a aerului (păstrând numai valorile procentelor mai mari decât 0,01) :

Prin urmare, masa molară a aerului are expresia aproximativă:

$$M^{teor} \cong [78,09\ M(N_2) + 20,93\ M(O_2) + 0,93\ M\ (Ar) + 0,03\ M(CO_2)] / 100$$

Deci, valoarea teoretică aproximativă a masei molare a aerului este:

$$M^{teor} \cong 21,86 + 6,69 + 0,37 + 0,01 g/mol$$

$$M^{teor} \cong 28,93\ g/mol$$

Se pot calcula eroarea absolută, ca modul al diferenţei dintre valoarea teoretică şi cea obţinută prin procedeul experimental, precum şi eroarea relativă, ca raport între eroarea absolută şi modulul valorii teoretice pentru mărimea fizică respectivă.

Referatul va conţine:

- Noţiuni generale privitoare la scopul lucrării şi metodele de realizare a acestui scop;
- Modalitatea de calcul pentru V_0, $m(CO_2)$, m(aer) şi valoarea experimentală obţinută pentru M ;

- Se vor specifica valorile erorii absolute şi erorii relative pentru M

$\varepsilon = | M - M^{teor} |$

$\delta = \varepsilon / M^{teor} = | M - M^{teor} | / M^{teor}$

ch. ou. III

L2

DETERMINAREA ECHIVALENTULUI CHIMIC PENTRU O SARE

Se reaminteşte că:

Orice reacţie chimică decurge *stoechiometric*, adică *"echivalent chimic la echivalent chimic"*.

Concentraţia normală a unei soluţii arată câţi echivalenţi chimici de solvat se află dizolvaţi într-un litru de soluţie. $C_N = \frac{\text{echivalenti de solvat}}{1\,L \text{ solutie}}$

Consideraţii teoretice

Echivalentul chimic a unui element se obţine împărţind masa atomică a elementului respectiv la valenţa acestuia. $E_{element} = \frac{\text{masa at.}}{\text{valenta el.}}$

De exemplu, pentru metalele alcaline (Li, Na, K, Rb, Cs) împărţirea se face la 1, pentru cele alcalino-pământoase (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) împărţirea se face la 2 ş.a.m.d. $E_{Li} = \frac{6,941}{1} \Rightarrow E_{Li} = 6,941$

$E_{Mg} = \frac{24,30}{2} \Rightarrow E_{Mg} = 12,15$

Echivalentul chimic al unui acid se obţine împărţind masa molară a acidului respectiv la numărul de ioni H^+ din moleculă. $E_{acid} = \frac{\text{masa molara}}{\text{nr. de ioni } H^+}$

De exemplu, pentru acidul azotic (HNO_3), ca şi pentru acizii care conţin în moleculă un ion halogenură (HCl, HBr) împărţirea se face la 1, pentru

$E_{HCl} = \frac{1,008 + 35,45}{1} \Rightarrow E_{HCl} = 36,45$

$E_{HNO_3} = \frac{1,008 + 14,01 + 3 \cdot 16}{1} \Rightarrow E_{HNO_3} = 63,01$

acidul sulfuric (H_2SO_4) împărţirea se face la 2, pentru acidul fosforic (H_3PO_4) împărţirea se face la 3 ş.a.m.d.

Echivalentul chimic al unei baze se obţine împărţind masa molară a bazei respective la numărul de ioni OH^- din moleculă.

De exemplu, pentru hidroxizii metalelor alcaline (NaOH, KOH) împărţirea se face la 1, pentru cei ai metalelor alcalino-pământoase ($Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$) împărţirea se face la 2, pentru hidrohidul de aluminiu ($Al(OH)_3$) împărţirea se face la 3 ş.a.m.d.

Echivalentul chimic pentru o sare se obţine împărţind masa molară a sării respective la produsul dintre numărul de atomi de metal care au participat la formarea moleculei şi valenţa acestora.

De exemplu, pentru clorura de sodiu (NaCl) împărţirea se face la 1, pentru clorura de calciu ($CaCl_2$), ca şi pentru carbonatul de sodiu (Na_2CO_3) împărţirea se face la 2, pentru sulfatul de aluminiu ($Al_2(SO_4)_3$) împărţirea se face la 6 ş.a.m.d.

Echivalentul chimic în cursul unui proces redox se obţine împărţind masa molară a substanţei respective la numărul de electroni schimbaţi de acea substanţă.

De exemplu, pentru reacţiile :

$2\ KMnO_4 + 5\ H_2C_2O_4 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 10\ CO_2 + 8\ H_2O$

$2\ KMnO_4 + 10\ FeSO_4 + 8\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 5\ Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8\ H_2O$

:

echivalentul chimic al permanganatului de potasiu cântăreşte:

$E(KMnO_4) = 158 / 5\ g = 31,6\ g.$

pentru că manganul își schimbă starea de oxidare de la 7^+ (în $KMnO_4$) la 2^+ (în $MnSO_4$), prin acceptarea, desigur, a cinci electroni.

Reactivi folosiţi:

Carbonat de calciu, $CaCO_3$ – mici bucăţi de marmură

acid clorhidric, HCl - soluţie 1 N;

Reactiia chimică studiată:

$$CaCO_3 + 2\ HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\ (*)$$

Scopul lucrării:

Se doreşte determinarea echivalentului chimic al carbonatului de calciu prin tratarea acestuia cu o soluţie de acid clorhidric.

Modul de lucru:

- Se utilizeaza un pahar Berzelius, în care se va introduce o anumită cantitate de marmură (cca 2 g).
- Se cântăreşte marmura (masa este m_0) sau se cântăreşte paharul cu marmură (masa este M_0).

- Se adaugă în paharul cu marmură acid clorhidric (15 ml de HCl - soluţie 1 N

- Întrucât reacţia dintre carbonatul de calciu şi acidul clorhidric (*) este cu degajare de dioxid de carbon, se observă apariţia unor bule de gaz.

- Atunci când degajarea acestora încetează, paharul Berzelius se aşează pe o sită de azbest, deasupra flăcării becului de gaz.

- Se degajă un plus de dioxid de carbon,

- La încetarea acestui proces se poate considera încheiată reacţia dintre carbonatul de calciu şi acidul clorhidric.

- Se aşteaptă să se răcească, după care se decantează marmura şi se spală cu apă distilată.

- Se introduce paharul cu marmură în exicator şi se aşteaptă să se usuce.

- Se cântăreşte marmura (masa este m) sau se cântăreşte paharul cu marmură (masa este M).

- Se determină masa marmurei consumate în timpul reacţiei (*) :

$m^* = m_0 - m$

$m^* = M_0 - M$

(evident, ambele exprimări sunt echivalente).

decantare = limpezirea unui lichid care conține particule solide în suspensie

Modul de calcul

Aşa cum s-a amintit anterior, orice reacţie chimică decurge *stoechiometric*, adică *"echivalent chimic la echivalent chimic"*.

Un echivalent chimic de carbonat de calciu cântăreşte, teoretic:

E^{teor} ($CaCO_3$) = 100 / 2 g = 50 g

Un echivalent chimic de acid clorhidric cântăreşte:

E (HCl) = 36,5 g.

Se calculează cantitatea de acid conţinută în probă:

36,5 g HCl - - - - - - - - 1000 ml soluţie 1 N

x g HCl - - - - - - - - - - - - 15 ml soluţie 1 N

de unde

x = 0,55 g HCl

Se obţine necunoscuta din regula de trei simplă:

m* g $CaCO_3$ - 0,55 g HCl

E g $CaCO_3$ - 36,5 g HCl

adică:

$E\ (CaCO_3) = 36,5\ m^* / 0,55$

Referatul va conţine:

- Noţiuni generale privitoare la scopul lucrării şi metodele de realizare a acestui scop;

- Modalitatea de calcul pentru determinarea echivalentului chimic al carbonatului de calciu.

- Se compară valoarea găsită experimental cu valoarea teoretică menţionată. Se vor calcula eroarea absolută, ca modul al diferenţei dintre valoarea teoretică şi cea obţinută prin procedeul experimental, precum şi eroarea relativă, ca raport între eroarea absolută şi modulul valorii teoretice pentru mărimea fizică respectivă.

- Se vor specifica valorile erorii absolute şi erorii relative pentru $E^{teor}\ (CaCO_3)$:

$$\varepsilon = |\ E\ (CaCO_3) - E^{teor}\ (CaCO_3)\ |$$

$$\delta = \varepsilon / E^{teor}\ (CaCO_3) = |\ E\ (CaCO_3) - E^{teor}\ (CaCO_3)\ | / E^{teor}\ (CaCO_3)$$

PURITATEA SUBSTANȚELOR

Se reamintește că:

Ecuația fundamentală a gazelor perfecte are forma:

$$p_0V_0 / T_0 = pV / T$$

de unde:

$$V_0 = pVT_0 / Tp_0$$

unde V_0 este volumul de gaz în condiții normale iar V este volumul de gaz la temperatura T și presiunea p (pentru a atinge scopul acestei lucrări, se va considera dioxidul de carbon ca fiind un gaz perfect).

Prin *condiții normale* se înțeleg următoarele valori ale temperaturii și presiunii:

$$T \equiv T_0 = 273 \text{ K } (t = 0 \text{ °C})$$

$$p \equiv p_0 = 1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1{,}013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$$

Un mol de gaz (considerat perfect) ocupă în condiții normale un volum egal cu 22,4 l.

Se defineşte:

Puritatea unei substanţe (notată cu P) reprezintă cantitatea de substanţă pură (exprimată în grame) care se află în 100 g de substanţă impură.

Anume, dacă "a" grame de substanţă impură conţin "a_0" grame de substanţă pură (şi evident "a – a_0" grame de impuritate), puritatea se calculează apelând la regula de trei simplă:

a g substanţă impură - - - - - - - - - - - - - - - a_0 g substanţă pură

100 g substanţă impură - - - - - - - - - - - - - P g substanţă pură

deci, exprimarea purităţii în procente este:

$P = (a_0 / a) .100$ (%)

Consideraţii teoretice

Controlul purităţii unei substanţe se poate face fie pornind de la compoziţia chimică a acesteia, fie de la proprietăţile ei.

În practică se utilizează ambele metode, care furnizează informaţii ce sunt capabile să se completeze reciproc.

Cea mai simplă metodă de control al purităţii unei substanţe pornind de la compoziţia ei este analiza cantitativă, prin care se verifică dacă, într-adevăr, conţinutul procentual al elementelor se apropie de conţinutul procentual calculat după formula moleculară.

Dacă între cele două rezultate nu este o diferenţă mare, substanţa studiată este suficient de pură.

Pornind de la proprietăţile substanţei se poate determina gradul de puritate ştiind că pentru gaze şi lichide proprietăţile substanţelor pure nu depind de provenienţa şi prelucrarea lor anterioară.

Proprietăţile cele mai adecvate pentru controlul purităţii sunt acelea care pot fi măsurate şi exprimate numeric, care vor putea fi comparate cu datele din tabele pentru o substanţă chimic pură.

În laborator, pentru cercetarea gradului de puritate a unei substanţe se pot folosi metode fizice (de exemplu determinarea indicelui de refracţie, a densităţii, a temperaturii de topire, de fierbere etc.), sau metode chimice (tratarea unei anumite cantităti de substanţă cu un reactiv oarecare).

Determinarea compoziţiei substanţei de cercetat se realizează, în ultimul caz, folosind cantitatea (exprimată în grame sau în volume) de substanţă rezultată (produs de reacţie).

Aceasta este metoda pe care o vom folosi în lucrarea de faţă.

Reactivi folosiţi:

$CaCO_3$ (carbonat de Ca)

soluţie HCl 0,5 N

apă distilată

Reactiia chimică studiată:

$CaCO_3 + 2\ HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$ (*)

Scopul lucrării:

Se dorește determinarea purității carbonatului de calciu prin tratarea acestuia cu o soluție de acid clorhidric.

Modul de lucru

- Instalația folosită este o variantă a calcimetrului Scheibler – Dietrich.
- Se utilizează un stativ metalic pe care sunt prinse, cu ajutorul unor cleme, două biurete (figura 4).
- Prima biuretă, prevăzută cu robinet, are capătul liber (mai apropiat de diviziunea zero) în sus, iar în partea de jos se continuă cu un furtun subțire de cauciuc, care face legătura cu un vas spălător.
- Vasul spălător comunică, pe de altă parte, printr-un furtun de cauciuc, cu un tub subțire de sticlă rotunjit, al cărui capăt liber intră în capătul liber al celei de-a doua biurete, așezate așadar răsturnat (cu diviziunea maximă sus) și având capătul liber (în care intră tubul de sticlă) imersat într-un pahar Berzelius cu apă distilată, iar la celălalt capăt prezentând un furtun de cauciuc prevăzut cu o clemă Mohr.
- Se umple prima biuretă cu soluția de acid clorhidric.

- Se aspiră apă distilată în interiorul biuretei a doua, citindu-se diviziunea iniţială a_{in} (este indicat ca aceasta să fie chiar diviziunea maximă înscrisă pe biuretă).

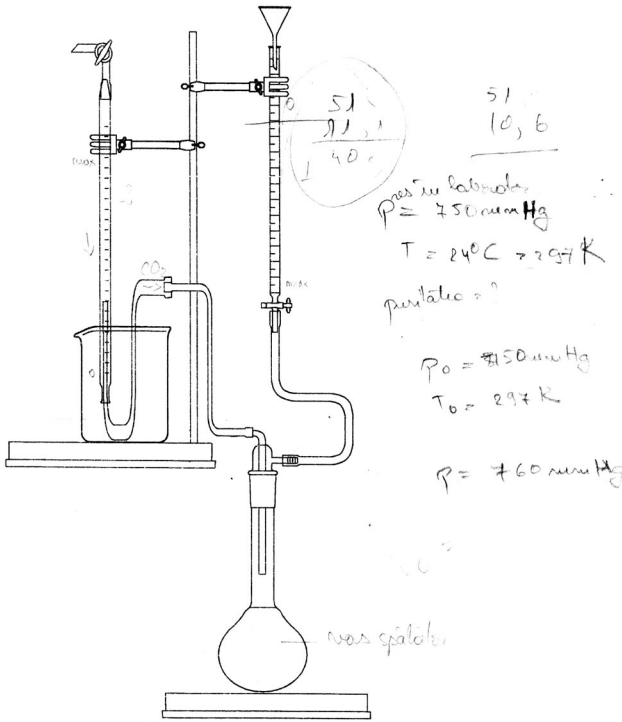


Fig.4. Dispozitivul experimental utilizat pentru determinarea purităţii carbonatului de calciu.

- Se cântăreşte o masă m de carbonat de calciu (apropiată de 0,2 g), care se introduce în vasul spălător.

- Se deschide robinetul biuretei cu acid, constatându-se o efervescenţă în interiorul vasului spălător, care se soldează cu scăderea nivelului apei distilate din biureta a doua până la a_{fin}, ca urmare a degajării de gaz.

Atenţie! Valoarea lui a_{fin} va fi mai mică decât cea a lui a_{in}, deoarece biureta este "răsturnată", în aşa fel încât volumul de dioxid de carbon degajat va fi:

$$V = (a_{in} - a_{fin}) \cdot 10^{-3} l.$$

Modul de calcul:

Se calculează puritatea carbonatului de calciu ca fiind raportul dintre cantitatea de carbonat de calciu pur care intră în reacţie, exprimată în grame, şi cantitatea de carbonat de calciu impur care intră în reacţie, exprimată de asemenea în grame.

$$P = m(CaCO_3 \text{ pur}) / m(CaCO_3 \text{ impur}) \cdot 100 (\%)$$

Dacă se utilizează aproximaţia conform căreia masa molară a carbonatului de calciu impur este egală cu masa molară a carbonatului de calciu pur, se poate calcula puritatea carbonatului de calciu ca fiind raportul dintre cantitatea de carbonat de calciu pur care intră în reacţie, exprimată în moli, şi cantitatea de carbonat de calciu impur care intră în reacţie, exprimată de asemenea în moli.

$$P = [m(CaCO_3 \text{ pur}) / M(CaCO_3)] / [m(CaCO_3 \text{ impur}) / M(CaCO_3)] \cdot 100 (\%)$$

$P = n(CaCO_3 \text{ pur}) / n(CaCO_3 \text{ impur}) \cdot 100\ (\%)$

Cum însă, conform reacţiei (*), dintr-un mol de carbonat de calciu pur rezultă un mol de dioxid de carbon, înseamnă că, în ultima relaţie, se poate înlocui cantitatea de carbonat de calciu pur care intră în reacţie, exprimată în moli, cu cantitatea de dioxid de carbon care rezultă din reacţie, exprimată de asemenea în moli.

Deci, în aproximaţia conform căreia masa molară a carbonatului de calciu impur este egală cu masa molară a carbonatului de calciu pur, puritatea apare ca raportul dintre cantitatea de dioxid de carbon ce rezultă din reacţie, exprimată în moli, şi cantitatea de carbonat de calciu impur care intră în reacţie, exprimată în moli.

$P = n(CO_2) / n(CaCO_3 \text{ impur}) \cdot 100\ (\%)$

$P = [m(CO_2) / M(CO_2)] / [m(CaCO_3 \text{ impur}) / M(CaCO_3)] \cdot 100\ (\%)$

$P = [V_0 \cdot \rho(CO_2) / M(CO_2)] / [m(CaCO_3 \text{ impur}) / M(CaCO_3)] \cdot 100\ (\%)$

Se calculează masele molare pentru dioxidul de carbon şi carbonatul de calciu, şi cunoscându-se că

$\rho(CO_2) = 1{,}978 \cdot 10^{-3}\ g / cm^3$

singura necunoscută este V_0 (masa de carbonat de calciu impur a fost determinată).

Considerând CO_2 ca un gaz perfect, se poate scrie :

$p_0V_0 / T_0 = p'V / T$

de unde:

$$V_0 = p'VT_0 / Tp_0$$

în care V este determinat experimental, T este temperatura absolută (apropiată de valoarea 293 K) iar p' este diferența dintre presiunea barometrică p din laborator și presiunea f a vaporilor de apă la temperatura T

(se poate considera, cu o bună aproximație, valoarea lui f la 293 K, și anume f = 22,39 mm Hg).

Deci,

$$V_0 = (p - f)VT_0 / Tp_0$$

și de aici rezultă valoarea purității, înlocuind V_0 în ultima expresie a acesteia.

Referatul va conține:

- Noțiuni generale privitoare la scopul lucrării și metodele de realizare a acestui scop;
- Modalitatea de calcul pentru V_0 și apoi pentru puritatea carbonatului de calciu.

DETERMINAREA CONCENTRAŢIEI UNEI SOLUŢII. ACIDIMETRIA

Se reaminteşte că:

Indicatorii acido - bazici sunt substanţe ale căror proprietăţi diferă în mediul bazic faţă de mediul acid.

Fenolftaleina este un indicator acido - bazic care are culoarea ciclam în mediu bazic, devenind însă incoloră în mediu acid.

Reacţia dintre un acid şi o bază se numeşte *reacţie de neutralizare.*

Orice reacţie chimică decurge *stoechiometric,* adică *"echivalent chimic la echivalent chimic".*

Echivalentul chimic al unui acid este numeric egal cu raportul dintre masa molară a acestuia şi numărul de ioni H^+ din moleculă. *Echivalentul* chimic al unei baze este numeric egal cu raportul dintre masa molară a acesteia şi numărul de ioni OH^- din moleculă.

Concentraţia molara a unei soluţii arată câţi moli de solvat se află dizolvaţi într-un litru de soluţie.

Concentraţia normală a unei soluţii arată câţi echivalenţi chimici de solvat se află dizolvaţi într-un litru de soluţie.

Se definesc:

Titrul unei soluţii arată câte grame de solvat se află dizolvate într-un mililitru de soluţie

Această mărime se notează cu T, purtând ca indice (sau ca specificaţie între paranteze) formula moleculară a solvatului, şi se exprimă în g/ml.

Factorul de normalitate al unei soluţii reprezintă raportul dintre titrul real (determinat pe cale experimentală) al acesteia şi cel teoretic (rezultat din calcule stoechiometrice).

Această mărime se notează cu F, purtând ca indice (sau ca specificaţie între paranteze) formula moleculară a solvatului, şi este adimensională (evident, valorile lui F trebuie să fie cât mai apropiate de unitate).

$$F = T_{exp} / T_{teor}$$

Consideraţii teoretice

Acidimetria este procedeul volumetric de determinare a concentraţiei unui acid A utilizând soluţia titrată a unei baze B.

Prin *soluţie titrată* se înţelege o soluţie al cărei titru a fost anterior determinat experimental.

Pentru a obţine o soluţie titrată de bază B se utilizează în prealabil o soluţie a unui acid A*, care are proprietatea de a fi o substanţă titrimetrică.

Se numeşte *substanţă titrimetrică* o substanţă ale cărei soluţii au factorul de normalitate egal cu unitatea, deci titrul experimental coincide cu cel teoretic.

Reactivi folosiţi:

A* = acid oxalic, HOOC-COOH ($H_2C_2O_4$) - soluţie 0,1 N;

B = hidroxid de sodiu, NaOH (soluţie 0,1 N);

A = acid clorhidric, HCl (soluţie 0,1 N).

Indicator acido - bazic = fenolftaleina

Reactii chimice studiate:

$H_2C_2O_4 + 2\ NaOH \rightarrow Na_2C_2O_4 + 2\ H_2O$ (*)

$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ (**)

Scopul lucrării:

Din însăşi definiţia noţiunii de acidimetrie se înţelege că scopul lucrării este acela de a determina experimental concentraţia normală a soluţiei unui acid A (HCl), folosind o soluţie a unei baze B (NaOH), al cărei titru a fost determinat în prealabil utilizându-se o soluţie de concentraţie cunoscută a unui acid cu caracter titrimetric, A* ($H_2C_2O_4$).

Aşadar, lucrarea va cuprinde două părţi:

Partea I - determinarea titrului soluţiei de bază B (NaOH), cu ajutorul soluţiei acidului A* ($H_2C_2O_4$).

Partea a II-a - determinarea concentraţiei normale a acidului A, folosind soluţia bazei B, titrată în prealabil (în partea I a lucrării).

Modul de lucru:

Partea I:

Pentru determinarea titrului soluţiei de bază B (NaOH), cu ajutorul soluţiei acidului A* ($H_2C_2O_4$), se procedează astfel:

- Se utilizeaza o biureta, care este fixata pe un stativ metalic cu ajutorul unei cleme. In capatul de sus al biuretei (mai apropiat de diviziunea zero) se introduce o pâlnie, iar la partea de jos biureta prezinta un robinet.

- Într-un pahar Erlenmayer se va introduce un volum cunoscut V_{A^*} (pentru simplitatea calculelor se va alege V_{A^*} = 10 ml) de soluţie 0,1 N $H_2C_2O_4$;

- Se adaugă în paharul Erlenmayer cu acid câteva picături de fenolftaleină (evident, conţinutul paharului va rămâne în continuare incolor);

- Cu ajutorul biuretei (umplute până în dreptul diviziunii zero cu soluţia de NaOH al cărei titru se doreşte a fi determinat) se adaugă în pahar hidroxid, picătură cu picătură (figura 5). Această operatiune se numeşte *titrare*.

- Acidul va fi aşadar consumat (neutralizat) treptat, conform reacţiei (*), soluţia din pahar diminuându-şi caracterul acid cu fiecare picătură de bază adăugată. Totuşi, câtă vreme cantitatea de bază este insuficientă pentru a neutraliza tot acidul, soluţia păstrează încă un caracter acid, ceea ce face ca fenolftaleina să rămână incoloră

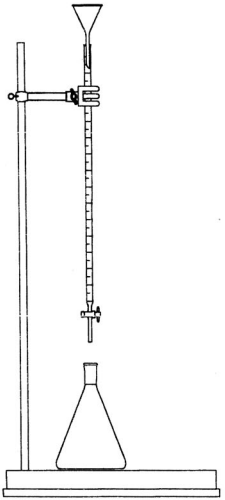


Fig.5. Dispozitivul experimental utilizat pentru acidimetrie

- La un moment dat, cantitatea de bază adăugată în picătură cu ajutorul biuretei devine suficientă pentru a neutraliza întreaga cantitate de acid existentă în pahar.

- În acest moment (care poartă denumirea de *punct de echivalenţă*) reacţia (*) ia sfârşit, în pahar găsindu-se acum numai produşii de reacţie (oxalatul de sodiu $Na_2C_2O_4$ şi apa). Evident, soluţia este acum neutră (pentru că fenolftaleina încă nu a virat spre culoarea ciclam).

- Prima picătură de bază pe care o vom mai adăuga acum cu ajutorul biuretei va determina însă un slab caracter bazic pentru conţinutul paharului, care se va colora în ciclam persistent (o slabă coloraţie ciclam mai poate apărea şi puţin înainte de epuizarea întregii cantităţi de acid, dar ea dispare prin agitare) imediat după ce apare prima picătură de bază în exces, deci imediat ce reacţia s-a încheiat.

- Se citeşte indicaţia de pe biuretă, deci volumul V_B de hidroxid necesar neutralizării volumului de acid V_A. Volumul V_B citit poartă denumirea de *volum de echivalenţă*.

- Se calculează titrul soluţiei de bază B (hidroxid de sodiu), ţinându-se cont de faptul reacţia se desfăşoară stoechiometric, aşa cum se va arăta în secţiunea specială dedicată modului de calcul al titrului experimental.

Partea a II-a:

Pentru determinarea concentraţiei acidului A (HCl), cu ajutorul soluţiei titrate de bază B (NaOH), se procedează astfel:

- Într-un alt pahar Erlenmayer se va introduce un volum cunoscut V_A (pentru simplitatea calculelor se va alege V_A = 10 ml) din soluţia de HCl, a cărei concentraţie se doreşte a fi determinată.

- În paharul Erlenmayer cu acid se adaugă câteva picături de fenolftaleină (evident, conţinutul paharului va rămâne în continuare incolor);

- Se foloseşte aceeaşi biuretă (umplută până în dreptul diviziunii zero cu soluţia de NaOH al cărei titru a fost determinat experimental În partea I a lucrării)

- Se adaugă în pahar hidroxid, picătură cu picătură. Acidul va fi aşadar consumat (neutralizat) treptat, conform reacţiei (**), soluţia din pahar diminuându-şi caracterul acid cu fiecare picătură de bază adăugată. Totuşi, câtă vreme cantitatea de bază este insuficientă pentru a neutraliza tot acidul, soluţia păstrează încă un caracter acid, ceea ce face ca fenolftaleina să rămână incoloră;

- Cantitatea de bază adăugată în picătură cu ajutorul biuretei devine la un moment dat suficientă pentru a neutraliza întreaga cantitate de acid existentă în pahar. În acest moment (care de asemenea poartă denumirea de *punct de echivalenţă*) reacţia (**) ia sfârşit, în pahar găsindu-se acum numai produşii de reacţie (clorura de sodiu NaCl şi apa). Evident, soluţia este acum neutră (fenolftaleina încă nu a virat spre culoarea ciclam);

- Acum, prima picătură de bază pe care o vom mai adăuga cu ajutorul biuretei va determina un slab caracter bazic pentru soluţia din pahar, ceea ce va implica automat o schimbare de culoare.

- Indicatorul acido-bazic colorează aşadar conţinutul paharului în ciclam persistent imediat după ce apare prima picătură de bază în exces, deci imediat ce reacţia dintre acidul clorhidric şi hidroxidul de sodiu s-a încheiat.

- Se citeşte indicaţia de pe biuretă, deci volumul V'_B de hidroxid necesar neutralizării volumului de acid V_A. Volumul V'_B citit poartă de asemenea denumirea de *volum de echivalenţă.*

- Se calculează concentraţia soluţiei de acid A (acid clorhidric) aşa cum se va arăta în secţiunea următoare a referatului.

Modul de calcul

Partea I:

Un echivalent chimic de acid oxalic cântăreşte:

$E\ (H_2C_2O_4.2H_2O) = (90+36) / 2\ g = 63\ g.$

Un echivalent chimic de hidroxid de sodiu cântăreşte:

$E\ (NaOH) = 40 / 1\ g = 40\ g.$

Utilizând reacţia (*), se obţine necunoscuta din regula de trei simplă:

$63\ g\ H_2C_2O_4$ ---------- $40\ g\ NaOH$

$V_{A^*}.\ T\ (H_2C_2O_4)\ g\ H_2C_2O_4$ ---------- $V_B.\ T\ (NaOH)\ g\ NaOH$

$T\ (NaOH) = 40\ V_{A^*}.\ T\ (H_2C_2O_4) / 63\ V_B$

$T\ (H_2C_2O_4) = 6{,}3.\ 10^{-3}\ g / ml$ (explicaţi cum s-a obţinut această valoare!)

$T (NaOH) = 40 . 10 . 6,3. 10^{-3} / 63 V_B$ g / ml

$T (NaOH) = 4. 10^{-2} / V_B$ g / ml

Partea a II-a:

Un echivalent chimic de acid clorhidric cântăreşte:

E (HCl) = 36,5 / 1 g = 36,5 g.

Utilizându-se reacţia (**), se obţine titrul acidului clorhidric din regula de trei simplă:

36,5 g HCl ---------- 40 g NaOH

V_A. T (HCl) g HCl ---------- V'_B. T (NaOH) g NaOH

adică:

$T (HCl) = 36,5 V'_B . T (NaOH) / 40 V_A$

unde:

V'_B este volumul de echivalenţă determinat experimental în partea a doua a lucrării.

V_A a fost ales de 10 ml

T (NaOH) a fost calculat anterior pe baza datelor experimentale de la partea I a lucrării.

Aşadar:

$$T\ (HCl) = 36,5\ V'_B.\ T\ (NaOH) / 4.10^2$$

Odată calculat T (HCl), se determină concentraţia normală a acidului clorhidric, ţinând seama de definiţiile pentru titru şi concentraţie normală introduse anterior:

$$C_N\ (HCl) = 10^3 T\ / 36,5\ \ echiv./l$$

unde T este valoarea numerică a titrului acidului clorhidric (explicaţi cum s-a obţinut această expresie!)

Referatul va conţine:

- Noţiuni generale privitoare la scopul lucrării şi metodele de realizare a acestui scop;
- Modalitatea de calcul pentru T (NaOH), T (HCl) şi C_N (HCl);
- Un tabel rezumând datele experimentale, precum şi rezultatele obţinute prin calcul:

V_A, ml	V_B ml	V_A ml	V'_B ml	T (NaOH) g/ml	T (HCl) g/ml	C_N (HCl) echiv./l
10		10				

STUDIUL PROCESELOR REDOX.
PERMANGANOMETRIA

Se reaminteşte că:

Procesele redox sunt acele procese chimice care au loc cu schimbarea valenţelor elementelor, în urma unor transferuri de electroni.

Oxidarea şi reducerea sunt fenomene cuplate (au loc simultan): în timp ce una sau mai multe substanţe se oxidează, cel puţin una se reduce.

Oxidarea constă în cedare de electroni; reducerea constă în primire de electroni.

Substanţa care cedează electroni (se oxidează) se numeşte reducător: Substanţa care primeşte electroni (se reduce) se numeşte oxidant.

Aşadar, reducătorul se oxidează, în timp ce oxidantul se reduce.

Orice reacţie chimică decurge *stoechiometric*, adică *"echivalent chimic la echivalent chimic "*.

Echivalentul chimic în cursul unui proces redox se obţine împărţind masa molară a substanţei respective la numărul de electroni schimbaţi de acea substanţă.

Concentraţia normală a unei soluţii arată câţi echivalenţi chimici de solvat se află dizolvaţi într-un litru de soluţie.

Se definesc:

Titrul unei soluţii arată câte grame de solvat se află dizolvate într-un mililitru de soluţie

Această mărime se notează cu T, purtând ca indice (sau ca specificaţie între paranteze) formula moleculară a solvatului, şi se exprimă în g/ml.

Factorul de normalitate al unei soluţii reprezintă raportul dintre titrul real (determinat pe cale experimentală) al acesteia şi cel teoretic (rezultat din calcule stoechiometrice).

Această mărime se notează cu F, purtând ca indice (sau ca specificaţie între paranteze) formula moleculară a solvatului, şi este adimensională (evident, valorile lui F trebuie să fie cât mai apropiate de unitate).

$$F = T_{exp} / T_{teor}$$

Consideraţii teoretice

Permanganometria (ramură a oxidimetriei) este procedeul volumetric de dozare a unor ioni metalici aflaţi în stare de oxidare inferioară (formă redusă), pe baza unei reacţii redox, cu ajutorul unei soluţii titrate de permanganat de potasiu $KMnO_4$.

Prin *soluţie titrată* se înţelege o soluţie al cărei titru a fost anterior determinat experimental.

Pentru a obţine soluţia titrată de permanganat de potasiu se utilizează o soluţie a unui acid A*, care are proprietatea de a fi o substanţă titrimetrică.

Se numeşte *substanţă titrimetrică* o substanţă ale cărei soluţii au factorul de normalitate egal cu unitatea, deci titrul experimental coincide cu cel teoretic.

Reactivi folosiţi:

permanganat de potasiu, $KMnO_4$ (soluţie 0,1 N);

A* = acid oxalic, HOOC-COOH ($H_2C_2O_4$) - soluţie 0,1 N;

acid sulfuric, H_2SO_4 - soluţie 4 N;

sulfat feros, $FeSO_4$ (soluţie 0,1 N).

Reactii chimice studiate:

$$2\ KMnO_4 + 5\ H_2C_2O_4 + 3\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 10\ CO_2 + 8\ H_2O\ (*)$$

$$2\ KMnO_4 + 10\ FeSO_4 + 8\ H_2SO_4 \rightarrow 2\ MnSO_4 + 5\ Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8\ H_2O\ (**)$$

Scopul lucrării:

Scopul lucrării este acela de a studia procesele redox şi de a doza ioni metalici aflaţi în stare de oxidare inferioară, pe baza unei reacţii redox, cu ajutorul unei soluţii titrate de permanganat de potasiu $KMnO_4$.

Titrul acesteia a fost determinat în prealabil utilizându-se o soluţie de concentraţie cunoscută a unui acid cu caracter titrimetric, A* ($H_2C_2O_4$).

Aşadar, lucrarea va cuprinde două părţi:

Partea I - determinarea titrului soluţiei de permanganat de potasiu, cu ajutorul soluţiei acidului oxalic $H_2C_2O_4$.

Partea a II-a -dozarea ionilor Fe^{2+}, folosind soluţia de permanganat de potasiu titrată în prealabil (în partea I a lucrării).

Modul de lucru:

Partea I:

Pentru determinarea titrului soluţiei de $KMnO_4$ (permanganat de potasiu), cu ajutorul soluţiei acidului A* ($H_2C_2O_4$), se procedează astfel:

- Se utilizeaza o biureta, care este fixata pe un stativ metalic cu ajutorul unei cleme. In capatul de sus al biuretei (mai apropiat de diviziunea zero) se introduce o pâlnie, iar la partea de jos biureta prezinta un robinet.

- Într-un pahar Erlenmayer se va introduce un volum cunoscut V_{A^*} (pentru simplitatea calculelor se va alege V_{A^*} = 10 ml) de soluţie 0,1 N $H_2C_2O_4$;

- Se adaugă în paharul cu acid oxalic $H_2C_2O_4$ şi V_A = 5 ml de acid sulfuric H_2SO_4 - soluţie 4 N, întrucât reacţia dintre $KMnO_4$ şi $H_2C_2O_4$ are loc numai în mediu puternic acid, iar acidul oxalic este un acid slab, neputând deci asigura îndeplinirea acestei condiţii;

- Cu ajutorul biuretei (umplute până în dreptul diviziunii zero cu soluţia de $KMnO_4$ al cărei titru se doreşte a fi determinat) se adaugă în pahar această soluţie, picătură cu picătură (figura 6). Acizii vor fi aşadar consumaţi treptat, conform reacţiei (*).

- În cursul reacției redox, manganul își schimbă starea de oxidare de la 7^+ (în $KMnO_4$) la 2^+ (în $MnSO_4$), fapt ce va fi detaliat în următoarea secțiune a referatului, privitoare la modul de calcul;

- ionii Mn^{7+} sunt colorați (violet), iar ionii Mn^{2+} sunt aproape incolori;

- Atât timp cât reacția este în curs de desfășurare, ionii Mn^{7+}(colorați), adăugați continuu, sunt imediat transformați în ioni Mn^{2+}(incolori), deci nu se observă nici o colorare a conținutului paharului Erlenmayer;

- După ce reacția s-a încheiat, prima picătură de permanganat de potasiu pe care o vom mai adăuga cu ajutorul biuretei va determina însă o colorație în violet persistent pentru soluția din pahar (o slabă colorație mai poate apărea și puțin înainte de epuizarea întregii cantități de acid, dar ea dispare prin agitare);

- Așadar, se citește indicația biuretei V, care dă *volumul de echivalență* pentru partea I a lucrării (volumul de permanganat de potasiu necesar consumării acizilor din pahar).

- Se calculează titrul soluției de permanganat de potasiu, ținându-se cont de faptul că reacția se desfășoară stoechiometric, așa cum se va arăta în secțiunea specială dedicată modului de calcul al titrului experimental.

- Atenție! Dacă, după adăugarea a doar câteva picături de permanganat de potasiu în paharul Erlenmayer, conținutul acestuia se colorează, iar colorația nu dispare în urma agitării, se încălzește paharul până când conținutul acestuia devine din nou incolor.

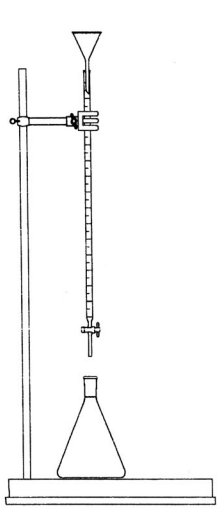


Fig.6. Dispozitivul experimental utilizat
pentru permanganometrie

Partea a II-a:

Pentru dozarea ionilor Fe^{2+} cu ajutorul soluţiei titrate de $KMnO_4$, se procedează astfel:

- Într-un alt pahar Erlenmayer se va introduce un volum cunoscut V_0 (pentru simplitatea calculelor se va alege V_0 = 10 ml) din soluţia de $FeSO_4$.

- În paharul cu $FeSO_4$ se adaugă şi V_A = 5 ml de acid sulfuric H_2SO_4 4 N (evident, conţinutul paharului va rămâne în continuare incolor);

- Folosind aceeaşi biuretă (umplută până în dreptul diviziunii zero cu soluţia de $KMnO_4$ al cărei titru a fost determinat experimental în partea I a lucrării) se adaugă în pahar permanganat de potasiu, picătură cu picătură. $FeSO_4$ va fi aşadar consumat treptat, conform reacţiei (**). Totuşi, câtă vreme cantitatea de permanganat este insuficientă pentru a consuma sulfatul feros, soluţia este incoloră;

- Cantitatea de $FeSO_4$ adăugată în picătură cu ajutorul biuretei devine la un moment dat suficientă pentru a consuma sulfatul feros. În acest moment (care de asemenea poartă denumirea de *punct de echivalenţă*) reacţia (**) ia sfârşit.

- Acum, prima picătură de permanganat pe care o vom mai adăuga cu ajutorul biuretei va determina o schimbare de culoare, conţinutul paharului colorându-se în violet persistent (o slabă coloraţie violet mai poate apărea şi puţin înainte de epuizarea întregii cantităţi de sulfat feros, dar ea dispare prin agitare).

- Se citeşte indicaţia de pe biuretă, deci volumul V' de permanganat necesar terminării reacţiei. Volumul V' citit poartă de asemenea denumirea de *volum de echivalenţă*.

- Se dozează cantitativ Fe^{2+}, aşa cum se va arăta în secţiunea specială dedicată modului de calcul.

Modul de calcul

Partea I:

Un echivalent chimic de acid oxalic cântăreşte:

$E\ (H_2C_2O_4 .2H_2O) = (90+36) / 2\ g = 63\ g.$

Un echivalent chimic de permanganat de potasiu cântăreşte:

$E\ (KMnO_4) = 158 / 5\ g = 31,6\ g.$

Se utilizează reacţia (*) şi se obţine necunoscuta din regula de trei simplă:

$63\ g\ H_2C_2O_4$ ---------- $31,6\ g\ KMnO_4$

$V_{A^*}.\ T\ (H_2C_2O_4)\ g\ H_2C_2O_4$ ---------- $V.\ T\ (KMnO_4)\ g\ KMnO_4$

adică:

$$T\ (KMnO_4) = 31,6\ V_{A^*}.\ T\ (H_2C_2O_4) / 63\ V$$

unde:

V este volumul de echivalenţă determinat experimental

V_{A^*} a fost ales de 10 ml

$T\ (H_2C_2O_4) = 6,3.\ 10^{-3}\ g / ml$

(explicaţi cum s-a obţinut această valoare!)

Aşadar:

$$T\ (KMnO_4) = 31,6\ .\ 10\ .\ 6,3.\ 10^{-3}\ /\ 63\ V\ g / ml$$

$T(KMnO_4) = 3,16. 10^{-2} / V \quad g / ml$

Partea a II-a:

Un echivalent chimic de Fe^{2+} cântăreşte:

$E(Fe^{2+}) = 55,85$ g.

Se utilizează reacţia (**), pe baza căreia se dozează cantitativ Fe^{2+} din regula de trei simplă:

55,84 g Fe^{2+} ---------- 31,6 g $KMnO_4$

x g Fe^{2+} ---------- V'. $T(KMnO_4)$ g $KMnO_4$

adică:

$x = 55,85\ V'.\ T(KMnO_4) / 31,6$ g.

unde:

V' este volumul de echivalenţă determinat experimental

$T(KMnO_4)$ a fost calculat anterior pe baza datelor experimentale de la partea I a lucrării.

Referatul va conţine:

- Noţiuni generale privitoare la scopul lucrării şi metodele de realizare a acestui scop;

- Modalitatea de calcul pentru T ($KMnO_4$) şi x, cantitatea de Fe^{2+}, exprimată în grame.

- Un tabel rezumând datele experimentale, precum şi rezultatele obţinute prin calcul:

V_{A^*} ml	V_A ml	V ml	V_0 ml	V' ml	T ($KMnO_4$) g/ml	x g
10	5		10			

VERIFICAREA EXPERIMENTALĂ A LEGII LUI HESS

Se reaminteşte că:

În natură, substanţele se găsesc rareori în stare pură, de cele mai multe ori ele apărând sub formă de amestecuri.

O substanţă pură este aceea pentru care proprietăţile fizice şi chimice sunt aceleaşi în orice punct.

Atunci când proprietăţile fizice sunt aceleaşi în orice punct, dar proprietăţile chimice pot diferi în două puncte distincte, avem de a face cu un amestec omogen.

Un amestec pentru care componenţii îşi păstrează atât proprietăţile chimice cât şi pe cele fizice se numeşte amestec heterogen.

Amestecurile omogene de substanţe se numesc soluţii.

În general, prin "soluţie" se înţelege "soluţie lichidă", dar termenul se poate extinde şi asupra altor amestecuri omogene.

Spre exemplu, aerul poate fi considerat o soluţie gazoasă, iar aliajele pot fi numite soluţii solide.

Procesul de formare a soluţiilor (amestecarea omogenă a substanţelor) se numeşte dizolvare.

Soluţiile au cel puţin doi componenţi: solvatul (substanţa care se dizolvă) şi solventul (substanţa în care se dizolvă solvatul).

Dizolvarea constă în două procese:

- un proces fizic, de difuzie a particulelor de solvent printre cele de solvat, (endoterm)

- un proces chimic, de formare a unor legături între moleculele de solvat şi cele de solvent, proces numit solvatare (exoterm). Atunci când solventul este apa, solvatarea se numeşte hidratare

Aşadar, dizolvarea poate fi endotermă sau exotermă, după cum predomină unul sau altul dintre procese.

Prin convenţie, căldura cedată de un sistem termodinamic se consideră negativă, iar cea primită de către acesta se consideră pozitivă.

Se defineşte:

Căldura de dizolvare Q_d reprezintă căldura absorbită sau degajată la dizolvarea unui mol de substanţă.într-o cantitate foarte mare de solvent.

Căldura de hidratare Q_h reprezintă căldura care însoţeşte hidratarea unui mol de substanţă anhidră

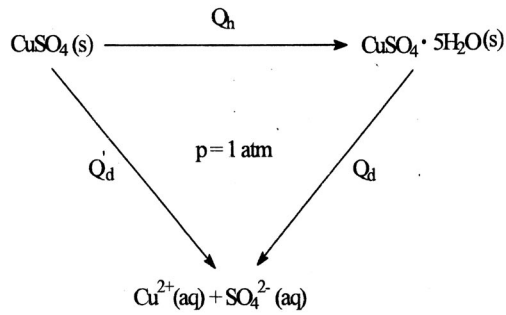
Căldura specifică c_s a unei soluţii este căldura necesară modificării cu un grad a temperaturii unui gram din acea soluţie Căldura specifică a unei soluţii diluate, exprimată în cal / (g. °C), se poate considera numeric egală cu unitatea.

Consideraţii teoretice

Termochimia este ramura termodinamicii care se ocupă cu studiul fenomenelor termice care însoţesc reacţiile chimice.

Una dintre cele mai importante legi ale termochimiei este legea lui Hess, conform căreia căldura corespunzătoare unui proces chimic este o funcţie de stare (nu depinde de calea urmată de proces).

Căldura de hidratare Q_h poate fi calculată din căldurile de dizolvare pentru sarea anhidră şi pentru sarea hidratată, ea apărând ca diferenţa acestora două pe baza aplicării legii lui Hess, aşa cum se poate observa din următoarea schemă:



$$Q_h = Q'_d - Q_d$$

(s-au notat cu Q_d şi Q'_d, respectiv, căldurile de dizolvare pentru sarea hidratată şi pentru sarea anhidră).

Substanţe chimice folosite:

$CuSO_4.5H_2O$, apă distilată.

Scopul lucrării:

Lucrarea îşi propune verificarea pe cale experimentală a legii lui Hess, prin determinarea căldurii de dizolvare a sulfatului de cupru hidratat şi a sulfatului de cupru anhidru, considerând cunoscută căldura de hidratare pentru acesta din urmă.

Modul de lucru:

- Într-un vas cu pereţi termoizolanţi (vas Dewar) se introduc 100 ml apă distilată (figura 7).

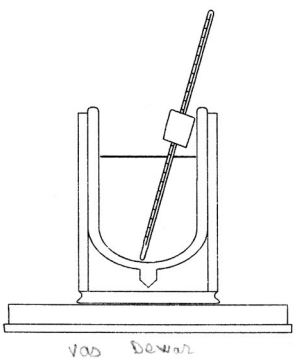


Fig.7. Dispozitivul experimental utilizat pentru verificarea Legii lui Hess

- Se cântăreşte un creuzet gol şi apoi acelaşi creuzet conţinând sulfat de cupru hidratat (piatră vânătă) $CuSO_4.5H_2O$, determinându-se astfel masa m_h a sării hidratate.

- Se citeşte temperatura t_{in} a apei distilate din vasul Dewar şi se dizolvă sarea hidratată în acest solvent.

- Se citeşte temperatura t_{fin} a soluţiei rezultate. Se va constata că temperatura finală este mai mică decât cea iniţială.

- În vasul Dewar (după ce în prealabil a fost golit şi spălat) se introduc din nou 100 ml apă distilată.

- În acelaşi creuzet se introduce sulfat de cupru hidratat (piatră vânătă) $CuSO_4.5H_2O$, care de această dată este supus procesului de deshidratare,

- Creuzetul se aşează pe o sită de azbest, deasupra unui bec aprins de gaz.

- După ce sarea (iniţial albastră) s-a decolorat (semn al deshidratării acesteia), se introduce creuzetul în exicator pentru răcire.

- În final, creuzetul cu sarea albă se va cântări, determinându-se astfel masa m_a a sării anhidre.

- Se citeşte temperatura t'_{in} a apei distilate din vasul Dewar (se va constata că t_{in} aproximativ egal cu t'_{fin}) şi se dizolvă sarea anhidră în acest solvent.

- Se citeşte temperatura t'_{fin} a soluţiei rezultate. Se va constata că temperatura finală este de această dată mai mare decât cea iniţială.

Modul de calcul:

Se calculează q, q', cantităţile de căldură corespunzătoare celor două procese.

$$q = m_{sol} c_s (t_{in} - t_{fin}) = (100 + m_h). c_s (t_{in} - t_{fin})$$

$$q' = m'_{sol} c_s (t'_{in} - t'_{fin}) = (100 + m_a). c_s (t'_{in} - t'_{fin})$$

Aşa cum s-a precizat, c_s = 1 cal / °C.g (q, q' se obţin în cal şi se transformă în kcal).

De aici, folosind regula de trei simplă, se obţin cele două călduri de dizolvare dorite:

m_h g $CuSO_4.5H_2O$ ---------- q kcal

250 g / mol $CuSO_4.5H_2O$ ---------- Q_d kcal / mol

deci:

$$Q_d = 250\ q / m_h \text{ kcal / mol}$$

Analog,

m_a g $CuSO_4$ ---------- q' kcal

160 g / mol $CuSO_4$ ---------- Q'_d kcal / mol

$Q'_d = 160\ q' / m_a$ kcal / mol

În final, se calculează Q_h din legea lui Hess:

$Q_h = Q'_d - Q_d$

Se compară valorile găsite experimental cu valorile tabelate pentru cele trei mărimi:

$Q_d^{teor} = 2,8$ kcal / mol

$Q'^{teor}_d = -15,8$ kcal / mol

$Q_h^{teor} = -18,6$ kcal / mol

În ceea ce priveşte căldura molară de hidratare, se pot calcula eroarea absolută, ca modul al diferenţei dintre valoarea teoretică şi cea obţinută prin procedeul experimental, precum şi eroarea relativă, ca raport între eroarea absolută şi modulul valorii teoretice pentru mărimea fizică respectivă.

Referatul va conţine:

- Noţiuni generale privitoare la scopul lucrării şi metodele de realizare a acestui scop;

- Modalitatea de calcul pentru q, q', Q_d, Q'_d, Q_h,

- Un tabel în care vor fi conţinute următoarele:

m_h (g)	t_{in} (°C)	t_{fin} (°C)	m_a (g)	t'_{in} (°C)	t'_{fin} (°C)	q (kcal)	q' (kcal)	Q_d (kcal/ mol)	Q'_d (kcal/ mol)	Q_h (kcal/ mol)

Se vor specifica valorile erorii absolute şi erorii relative pentru Q_h:

$\varepsilon = | Q_h - Q_h^{teor} |$

$\delta = \varepsilon / Q_h^{teor} = | Q_h - Q_h^{teor} | / Q_h^{teor}$

DETERMINAREA CĂLDURII DE NEUTRALIZARE A UNUI ACID TARE CU O BAZĂ TARE

Se reaminteşte că:

Termochimia este capitolul termodinamicii care se ocupă cu studiul schimburilor de căldură care însoţesc reacţiile chimice.

Experimental se constată că majoritatea fenomenelor, atât fizice cât şi chimice, sunt însoţite de schimburi calorice (efecte termice).

În ceea ce priveşte reacţiile chimice, ele se vor numi *reacţii exoterme* dacă au loc cu degajare de căldură şi *reacţii endoterme* dacă au loc cu absorbţie de căldură.

Reacţia de neutralizare a unui acid tare cu o bază tare este descrisă de ecuaţia :

$$H_3O^+ + HO^- = 2\ H_2O + Q$$

întrucât atât acidul tare cât şi baza tare sunt complet ionizaţi în soluţii diluate.

Reacţia de neutralizare este întotdeauna exotermă ($Q < 0$) (în termodinamica chimică, se utilizează cel mai frecvent convenţia conform căreia căldura cedată de sistemul termodinamic se consideră negativă, ca şi lucrul mecanic cedat de către sistem).

Se defineşte:

Căldura de neutralizare este cantitatea de căldură degajată în reacţia dintre un ion-gram de hidroniu (H_3O^+) şi un ion-gram de hidroxil (HO^-) în soluţie diluată.

Reactivi folosiţi:

acid clorhidric, HCl - soluţie 0,5 N;

hidroxid de sodiu, NaOH - soluţie 0,5 N.

Reactii chimice studiate:

$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$

Scopul lucrării:

Scopul lucrării este acela de a studia efectul termic ce însoţeşte o reacţie de neutralizare, calculând căldura de neutralizare.

Modul de lucru:

- Se utilizează un vas termoizolant (cu pereţi dubli) numit vas Dewar (prezentat în figura 8).

- Se măsoară cu un cilindru gradat 50 ml HCl 0,5 N, soluţie care se introduce în vasul Dewar. Se determină temperatura t_0 a soluţiei de acid (care este egală cu cea a soluţiei de bază dacă ambele au fost menţinute în condiţii identice de laborator).

- Se măsoară cu un alt cilindru gradat 50 ml NaOH 0,5 N, soluţie care se introduce de asemenea în vasul Dewar. Se determină temperatura t a soluţiei rezultate (efectul termic este sesizabil aproape instantaneu).

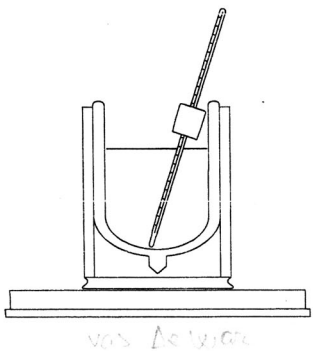


Fig. 8. Dispozitivul experimental utilizat
pentru determinarea căldurii de neutralizare

Modul de calcul

Se calculează cantitatea m de hidroxid de sodiu existentă în soluţie :

Masa unui echivalent de bază este egală cu masa unui mol, întrucât în fiecare moleculă de NaOH există un singur ion hidroxil,

$M_{NaOH} = 40$ g / mol

aşadar soluţia 0,5 N conţine 20 g la litru.

Aplicăm regula de trei simplă :

20 g NaOH - 1000 ml sol.

m g NaOH - 50 ml sol.

m = 1 g NaOH.

Se calculează cantitatea de căldură degajată în procesul studiat :

$q = m_{sol} \cdot c \cdot \Delta t = m_{sol} \cdot c \cdot (t - t_0)$

$c = 1$ cal / (g . °C)

$m_{sol} \cong 100$ g (se consideră soluţiile de acid şi de bază suficient de diluate pentru a putea aproxima densităţile lor ca fiind $\rho = 1$ g / ml).

Se calculează căldura de neutralizare :

1 g NaOH - q cal

40 g NaOH - Q cal

$Q = 40\ q$

(Q se exprimă în cal / echiv).

<u>Referatul va conţine:</u>

- Noţiuni generale privitoare la scopul lucrării şi metodele de realizare a acestui scop;
- Modalitatea de calcul pentru q şi Q (în kcal).

DETERMINAREA VITEZEI DE COROZIUNE

Se reaminteşte că:

Prin *condiţii normale* se inteleg următoarele valori ale temperaturii şi presiunii:

$T \equiv T_0 = 273\ K\ (t = 0\ ^oC)$

$p \equiv p_0 = 1\ atm = 760\ mm\ Hg = 1{,}013\ N/m^2$

Ecuaţia fundamentală a gazelor perfecte are forma:

$$p_0V_0 / T_0 = pV / T$$

de unde:

$$V_0 = pVT_0 / Tp_0$$

unde V_0 este volumul de gaz în condiţii normale iar V este volumul de gaz la temperatura T şi presiunea p. (pentru a atinge scopul acestei lucrări, se va considera hidrogenul ca fiind un gaz perfect).

✶ Un mol de gaz (considerat perfect) ocupă în condiţii normale un volum egal cu 22,4 l.

Se defineşte:

Viteza de coroziune a unui metal reprezintă cantitatea (în grame) de metal corodat de pe o placă subţire confecţionată din acel metal având aria suprafeţei de 1 m^2, dacă a fost supusă coroziunii timp de o oră pe o singură faţă..

Aşadar, notând viteza de coroziune cu K, se poate scrie:

$$K = G / St$$

în care G reprezintă masa de metal corodat (exprimată în grame) iar S este aria suprafeţei metalice supuse coroziunii într-un interval de timp t (dacă o plăcuţă subţire se corodează pe ambele feţe, cum va fi cazul nostru, S = 2A, unde A este aria suprafeţei plăcuţei respective supuse procesului de coroziune.

Consideraţii teoretice:

Noţiunea de coroziune include toate procesele chimice şi electrochimice nedorite ce au ca rezultat degradarea spontană şi continuă a suprafeţelor metalice.

Suferă procese de coroziune acele metale care preced hidrogenul în seria activităţii electrochimice (Volta - Beketov), procesele fiind cu atât mai intense cu cât metalul respectiv este mai îndepărtat de hidrogen în această serie:

K, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, H_2, Cu, Ag, Pt, Au

De fapt, toate aceste metale (care constituie marea majoritate) nu se găsesc în natură în stare pură, ci numai sub formă de combinaţii chimice (oxizi, sulfaţi, sulfuri, carbonaţi, cloruri, fluoruri, silicaţi, azotaţi etc), tocmai din cauza predispoziţiei lor de a suferi procese de coroziune.

Metalele precedate de hidrogen în seria activităţii electrochimice se găsesc în natură în stare pură, ele nefiind predispuse proceselor nedorite de coroziune chimică şi electrochimică.

Marea importanţă practică a metalelor supuse coroziunii face ca problema protecţii anticorozive să fie una dintre cele mai importante pentru tehnologia actuală. Aceasta se poate realiza prin diverse metode, dintre care cele mai utilizate sunt:

- metode electrochimice (acoperiri galvanice catodice sau anodice, în urma cărora se obţin pelicule foarte aderente şi rezistente, cu aspect foarte plăcut, a căror grosime poate fi prestabilită)

- metode chimice (formarea, la suprafaţa metalului, a unei pelicule protectoare în urma unei reacţii chimice)

- emailarea

- acoperirea cu mase plastice (cauciuc, bitum)

- vopsirea (acoperirea cu cel puţin două straturi de vopsea, dintre care unul foarte adeziv -grundul, iar al doilea rezistent la acţiunea agenţilor corozivi)

- metalizarea (pulverizarea cu aer comprimat a unui metal protector în stare topită pe suprafaţa metalică ce se doreşte a fi protejată)

Reactivi folosiţi:

H_2SO_4 5%, în care se vor scufunda, pe rând, o plăcuţă de tablă zincată (se corodează Zn), şi o alta de oţel (se corodează Fe).

$A_{Zn} = 65$

$A_{Fe} = 56$

Reactii chimice studiate:

$Zn + H_2SO_4 = Zn\,SO_4 + H_2\uparrow$ (*)

$Fe + H_2SO_4 = Fe\,SO_4 + H_2\uparrow$ (**)

Scopul lucrării:

Se vor calcula, comparativ, vitezele de coroziune pentru Zn ($K = G / St$) şi pentru Fe ($K' = G' / S't'$), observându-se că prima este mai mare decât cea de a doua.

Modul de lucru:

- Se utilizează un stativ metalic pe care este prinsă, cu ajutorul unei cleme, o biuretă cu capătul liber (mai apropiat de diviziunea zero) în jos, având la celălalt capăt un furtun subţire de cauciuc prevăzut cu o clemă Mohr.

- Într-un pahar Berzelius conţinând soluţie de H_2SO_4 5%, se introduce o pâlnie de sticlă cu deschiderea în jos, în interiorul căreia se află, suspendată cu un fir metalic subţire (ca în figura 9) o plăcuţă subţire perforată de tablă zincată, căreia i s-au determinat în prealabil dimensiunile (lungimea şi lăţimea).

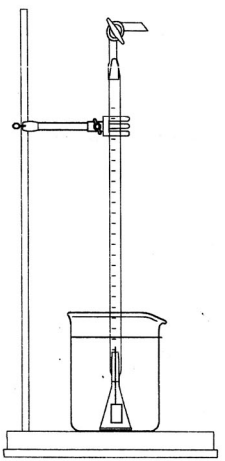


Fig.9. Dispozitivul experimental folosit în studiul coroziunii

- Se aşează paharul pe stativ în aşa fel încât partea subţire a pâlniei să intre în capătul liber al biuretei (nivelul acidului din pahar trebuie să depăşească acest capăt liber!).

- Se aspiră acidul în interiorul biuretei, citindu-se diviziunea iniţială a_{in}.

- După un timp t se citeşte noua indicaţie a_{fin} pe biuretă. Atenţie! Valoarea lui a_{fin} va fi mai mică decât cea a lui a_{in}, deoarece biureta este "răsturnată", în aşa fel încât volumul de hidrogen degajat va fi:

$$V = (a_{in} - a_{fin}).10^{-3} l$$

- În final, se ridică biureta şi se scoate din pahar pâlnia cu plăcuţa, observându-se că aspectul ei diferă de cel iniţial (plăcuţa s-a înnegrit ca urmare a procesului de coroziune).

- Se repetă experimentul cu o plăcuţă subţire perforată de oţel, citindu-se indicaţia iniţială a'_{in} şi cea finală a'_{fin}, după timpul t', ceea ce permite calcularea volumului de hidrogen degajat:

$$V' = (a'_{in} - a'_{fin}).10^{-3} l.$$

Modul de calcul

Pentru a calcula $K = G / St$ şi $K' = G' / S't'$, cunoscând t şi t', precum şi dimensiunile celor două plăcuţe, vor mai trebui determinate cantităţile G (de Zn corodat) şi G' (de Fe corodat).

În acest scop, se va apela de două ori la regula de trei simplă:

65 g Zn - - - - - - - - - - - - - - - - 22,4 $l H_2$

G g Zn - - - - - - - - - - - - - - - - V_0 $l H_2$

$G = 65 V_0 / 22,4$ g Zn

56 g Fe ----------22,4 l H_2

G' g Fe ---------- V'_0 l H_2

$G' = 56\ V'_0 / 22,4$ g Fe

unde V_0 şi V'_0 se obţin din e ecuaţia fundamentală a gazelor perfecte

$V_0 = pVT_0 / Tp_0$

$V'_0 = pV'T_0 / Tp_0$

Se poate rescrie:

$G = 65\ pVT_0 / 22,4\ Tp_0$ g Zn

$G' = 56\ pV'T_0 / 22,4\ Tp_0$ g Fe

Este evident necesar să se cunoască temperatura şi presiunea barometrică p din laborator.

Se pot calcula acum:

$K = G / St$

$K' = G' / S't'$

care se vor exprima (ca şi în practica industrială) în g / m^2.h (aşadar aria A a suprafeţei plăcuţei va fi dată în m^2, S = 2A, iar timpul de desfăşurare a procesului de coroziune - în ore).

Referatul va conţine:

- Noţiuni generale privitoare la scopul lucrării şi metodele de realizare a acestui scop;
- Modalitatea de calcul pentru V_0, V'_0, G, G', K, K'.
- Două tabele rezumând datele experimentale, precum şi datele rezultate din calcul.

Pentru plăcuţa zincată:

masa de metal corodat exprimată în grame

a_{in}	a_{fin}	V ~~ml~~	p mm Hg	T K	V_0 ml	G g	t min	S m^2	K $g / m^2.h$
31,5	18	$13,5 \cdot 10^{-3}$	715	295	0,05	0,14	0,05	$9 \cdot 10^{-4}$	466,44

$3 \cdot 10^{-2}$

Pentru plăcuţa de oţel:

a'_{in}	a'_{fin}	V' ml	p mm Hg	T K	V'_0 ml	G' g	t' min	S' m^2	K' $g / m^2.h$

ELECTROLIZA.
PROTECŢIA METALELOR ÎMPOTRIVA COROZIUNII.

Se reaminteşte că:

Electroliza serveşte la protecţia metalelor împotriva coroziunii (acoperiri galvanice):

Procesul de electroliză este cel mai simplu proces redox.

Procesele redox sunt acele procese chimice care au loc cu schimbarea valenţelor elementelor, în urma unor transferuri de electroni.

Oxidarea şi reducerea sunt fenomene cuplate (au loc simultan): în timp ce una sau mai multe substanţe se oxidează, cel puţin una se reduce.

Oxidarea constă în cedare de electroni; reducerea constă în primire de electroni.

Substanţa care cedează electroni (se oxidează) se numeşte reducător: Substanţa care primeşte electroni (se reduce) se numeşte oxidant.

Aşadar, reducătorul se oxidează, în timp ce oxidantul se reduce.

La electroliză,: anodul joacă rolul de oxidant, iar catodul joacă rolul de reducător; anodul (notat A) este deci polul pozitiv, iar catodul (notat K) este polul negativ;

Procesul de electroliză se desfăşoară numai în curent continuu.

În cursul acestui proces, se converteşte energia electrică în energie chimică, deci este necesară furnizarea de energie electrică exterioară;

Circuitul electric nu conţine numai fire metalice - metalele sunt conductori de speţa I - ci şi soluţia de electrolit - electroliţii (care vor fi definiţi în secţiunea a treia a lucrării) sunt conductori de speţa a II-a - (explicaţi conducţia curentului electric prin electroliţi!);

În procesul de electroliză, cantitatea de electricitate care este necesară separării unui echivalent din orice substanţă este aceeaşi (a se vedea, în secţiunea imediat următoare, definiţia numărului lui Faraday)

Se definesc:

Randamentul de curent al unui proces de electroliză se defineşte ca fiind gradul de utizare a cantităţii de curent, deci fracţiunea de cantitate de curent folosită util în proces (în practică, descompunerea electrolitică este însoţită de pierderi de curent cauzate de diferitele rezistenţe sau scurtcircuite din celula de electroliză);

Randamentul de curent se notează cu η_c şi are expresia:

$$\eta_c = m_p / m_t$$

unde:

m_p = masa practică de produs obţinută

m_t = masa teoretică de produs care ar fi trebuit să se obţină, în conformitate cu legile electrolizei:

Valorile lui η_c sunt subunitare, motiv pentru care această mărime se exprimă de obicei în procente:

$$\eta_c = (m_p / m_t).100\ \%$$

Numărul lui Faraday (constanta lui Faraday), se notează cu F şi se defineşte ca fiind cantitatea de electricitate care este necesară separării unui echivalent din orice substanţă,

Echivalentul electrochimic al unui element este egal cu raportul dintre echivalentul acestuia şi numărul (constanta) lui Faraday:

$$K = (A / n) / F$$
$$K = A / nF$$

Este de notat faptul că sarcina electrică elementară se poate exprima în funcşie de această constantă astfel:

$$e = F / N_A = 96500 / 6{,}023.\ 10^{23} = 1{,}6.\ 10^{-19}\ C$$

Consideraţii teoretice

Substanţele ale căror soluţii sau topituri conduc curentul electric se numesc *electroliţi*, iar cele ale căror soluţii sau topituri nu conduc curentul electric numesc **neelectroliţi**.

Transportul electricităţii în electroliţi se realizează prin ioni.

Fenomenul de disociaţie a unui electrolit în ioni se numeşte *disociaţie electrolitică*.

Prin *electroliză* se înţelege procesul dirijării ionilor unui electrolit în câmpul electric stabilit între doi conductori, numiţi electrozi, care sunt introduşi în electrolit şi sunt legaţi la bornele unui generator de curent continuu.

La electroliză se disting:

Reacţii primare, care constau în:

- migrarea ionilor la electrozi: spre polul negativ (catod, care este reducător) migrează ionii pozitivi (numiţi, în consecinţă, cationi), iar spre polul pozitiv (anod, care este oxidant) migrează ionii negativi (numiţi, în consecinţă, anioni);

- descărcarea ionilor şi trecerea lor în atomi sau radicali liberi. Cationii se descarcă la catod, prin acceptarea electronilor cedaţi de către acesta.

Reacţii secundare, în care produsele de electroliză interacţionează:

- între ele (formând molecule stabile);
- cu electrozii;
- cu electrolitul;
- cu solventul.

Legile electrolizei au fost introduse de Faraday.

Prima lege se enunţă astfel:

"Cantităţile de substanţe separate la electrozi sunt proporţionale cu cantitatea de electricitate consumată în procesul de electroliză".

$m \sim Q$

$m \sim It$

unde:

- m - cantitatea de substanţă separată la electrod;
- Q - cantitatea de electricitate consumată;
- I - intensitatea curentului electric continuu ce străbate circutul:
- t - timpul de desfăşurare a procesului de electroliză.

Cea de-a doua lege are următorul enunţ:

"Cantităţile de substanţe separate la electrozi sunt proporţionale cu echivalenţii acelor substanţe".

$m \sim A / n$

unde:

- A - masa atomică a elementului respectiv (a metalului prezent în sarea a cărei soluţie contituie electrolitul);
- n - valenţa elementului respectiv (a metalului prezent în sarea a cărei soluţie contituie electrolitul);

Cele două legi pot fi reunite într-una singură,cu expresia matematică:

$m = (A / nF). Q$

$m = (A / nF). It$

Alegerea electrozilor şi electrolitului:

- Anodul - de cupru;
- Catodul - de cupru;
- Electrolitul - soluţie de sulfat de cupru $CuSO_4$.

Soluţia coulombmetrică are compoziţia:

- $CuSO_4 . 5H_2O$ - 150 g
- H_2SO_4 - 50 g
- C_2H_5OH – 50 g
- apă - 1000 g

Schema instalaţiei de electroliză

Principial, schema este redată în figura 10.

Schema instalaţiei de electroliză cuprinde:

- A - anod
- K - catod
- S - sursă de curent continuu
- R - reostat
- G - galvanometru
- I - întrerupător

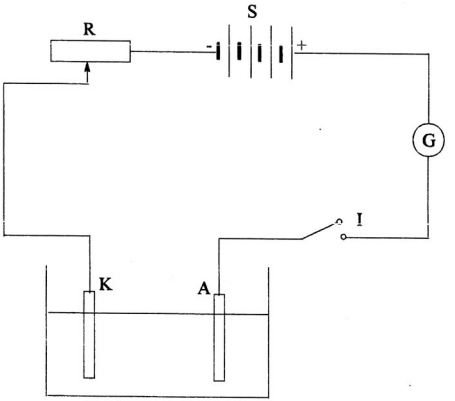


Fig. 10. Schema instalației de electroliză

Procesele ce au loc la electrozi:

La catod (-):

$$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu^0$$

La anod (+):

$$Cu^0 - 2e^- \rightarrow Cu^{2+}$$

Scopul lucrării:

Scopul lucrării constă în verificarea experimentală a legii electrolizei:

$m = (A / nF). It$

şi calculul randamentului de curent, definit în secţiunea a doua a lucrării.

Modul de lucru:

- Se cântăreşte plăcuţa de cupru (A_{Cu} = 64) ce va juca rol de catod (se notează masa iniţială, m_i);
- Se umple baia de electroliză cu soluţia coulombmetrică, imersându-se în soluţie cei doi electrozi (soluţia este de $CuSO_4$, deci n = 2);
- Se închide circuitul şi se lasă să se desfăşoare procesul de electroliză un anumit timp, care va fi cu exactitate cronometrat (de exemplu 15 minute).
- Intensitatea curentului electric continuu ce străbate circuitul este de asemenea cunoscută (de exemplu 0,1 A);
- După expirarea timpului afectat experienţei, se închide circuitul instaţiei de electroliză.
- Se desprinde catodul, se spală cu apă distilată şi, susţinut cu ajutorul unui cleşte, se usucă deasupra flăcării becului de gaz (atenţie, nu se ţine electrodul prea aproape de flacără!);

- Se aşteaptă să se răcească plăcuţa, în vederea recântăririi ei (explicaţi de ce nu se cântăreşte plăcuţa fierbinte!). Se notează masa finală, m_f.

Modul de calcul:

Se calculează masa practică, ca diferenţa dintre masa finală m_f şi masa iniţială m_i a catodului:

$$m_p = m_f - m_i$$

Aceasta este raportează apoi, pentru calculul randamentului de curent, (definit în secţiunea a doua a lucrării), la masa teoretică:

$$m_t = (A / nF). It$$

$$\eta_c = (m_p / m_t).100 \%$$

sau, echivalent,

$$\eta_c = (m_f - m_i) nF / AIt.100 \%$$

Referatul va conţine:

- Noţiuni generale privitoare la scopul lucrării şi metodele de realizare a acestui scop;

- Modalitatea de calcul pentru: m_p, m_t, η_c;

- Un tabel rezumând datele experimentale, precum şi rezultatele obţinute prin calcul:

I(A)	t(s)	m_i(g)	m_f(g)	m_p(g)	m_t(g)	η_c(%)

INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI ASUPRA VITEZEI DE REACȚIE

Se definesc:

În general, oricărui fenomen care se desfășoară în timp îi este caracteristică o anumită viteză de desfășurare.

În mecanica clasică, prin *viteză* se înțelege variația coordonatei spațiale în unitatea de timp.

În cinetica chimică, mărimea care indică variația concentrației reactanților sau produșilor de reacție în unitatea de timp se numește *viteză de reacție*.

Este clar că, în timp ce viteza din mecanica clasică are ca unitate de măsură m/s, viteza din cinetica chimică are ca unitate de măsură (mol/l)/s, deci $mol.l^{-1}.s^{-1}$.

Așadar, pentru o reacție chimică, scrisă generic sub forma:

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + ... \rightarrow \nu'_1 P_1 + \nu'_2 P_2 + ...$$

viteza de reacție se poate defini fie ca viteza de consumare a unuia dintre reactanți :

$$v = -(1 / \nu_i)\, d[R_i] / dt$$

fie ca viteza de formare a unuia dintre produşii de reacţie :

$$v = (1 / \nu'_j)\, d[P_j] / dt$$

semnul minus din prima variantă de definiţie datorându-se faptului că viteza de reacţie se defineşte ca o mărime pozitivă, iar $d[R_i] / dt$ este o mărime negativă, întrucât, evident, concentraţia oricărui reactant scade în timp - în cea de a doua variantă, semnul minus nu mai apare deoarece concentraţia oricărui produs de reacţie creşte în timp, $d[P_j] / dt$ fiind deci o mărime pozitivă.

Consideraţii teoretice

Atunci când, pentru o reacţie chimică, toţi coeficienţii stoechiometrici sunt egali cu unitatea, ea putându-se deci scrie sub forma:

$$R_1 + R_2 + \ldots \rightarrow P_1 + P_2 + \ldots$$

se poate defini viteza de reacţie printr-una dintre relaţiile:

$$v = -\, d[R_i] / dt$$

$$v = d[P_j] / dt$$

Dacă se studiază reacţia dintre tiosulfatul de sodiu şi acidul sulfuric (*), prin care se formează (pe lângă sulfat de sodiu, dioxid de sulf şi apă) sulf coloidal, fie $[S^*]$ concentraţia acestuia din urmă care permite observarea sa de către ochiul uman, şi fie t timpul după care s-a atins această concentraţie.

Viteza de reacţie, definită ca:

$$v = d[S] / dt$$

(creşterea concentraţiei de sulf coloidal în timp), se poate scrie:

$$v = ([S^*] - [S]_0) / (t - t_0)$$

unde $[S]_0$ este concentraţia sulfului coloidal la începutul reacţiei, deci la momentul t_0.

Cum însă se poate considera

$$t_0 = 0$$

iar

$$[S]_0 = 0$$

viteza de reacţie se rescrie:

$$v = [S^*]/t$$

Să definim mărimea ξ:

$$\xi = v/[S^*]$$

Astfel, se constată că:

$$\xi = 1/t$$

Evident, $\xi \sim v$ şi deci variaţia lui ξ în funcţie de concentraţie va reproduce întocmai (la o altă scală) variaţia lui v în funcţie de această variabilă, scopul lucrării revenind aşadar la studiul variaţiei mărimii ξ în funcţie de concentraţia molară a tiosulfatului de sodiu.

Totuşi, se atrage atenţia asupra faptului că este greşit să identificăm v cu ξ, unitatea de măsură a primeia fiind $mol.l^{-1}.s^{-1}$, iar a celei de a doua fiind s^{-1}!

Reactivi folosiţi:

tiosulfat de sodiu, $Na_2S_2O_3$ (soluţie 0,1 M)

acid sulfuric, H_2SO_4 (soluţie 2 N).

Reacţia chimică studiată:

$$Na_2S_2O_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + S + SO_2 + H_2O \ (*)$$

(acidul tiosulfuric, $H_2S_2O_3$, care rezultă din reacţie, este foarte instabil, acesta descompunându-se practic instantaneu în sulf coloidal, dioxid de sulf şi apă).

Scopul lucrării:

Scopul lucrării constă în studiul influenţei concentraţiei unuia dintre reactanţi asupra vitezei de reacţie.

Modul de lucru:

Pentru studiul influenţei concentraţiei asupra vitezei de reacţie în cazul reacţiei studiate se procedează astfel:

- Se utilizeaza zece eprubete cu volum mai mare de 20 ml.

- Cinci dintre acestea vor conţine soluţii apoase de tiosulfat de sodiu, obţinute din soluţia $Na_2S_2O_3$ 0,1 M prin adăugarea la « a » ml soluţie a « 10 – a » ml apă dstilată, după cum urmează :

Eprubeta	« a » ml $Na_2S_2O_3$ 0,1 M	« 10 – a » ml apă dstilată
1	10	0
2	8	2
3	6	4
4	4	6
5	2	8

- Celelalte cinci vor conţine câte 10 ml soluţie H_2SO_4 0,1 M.

- Se toarnă acidul conţinut în eprubetele 6,7,8,9 şi 10 în eprubetele 1,2,3,4 şi 5 conţinând soluţiile de tiosulfat preparate aşa cum s-a specificat anterior.

- Se studiază cu atenţie transparenţa lichidului din cele cinci epruete, notându-se cu exactitate timpul t (în secunde) scurs până la apaiţia primei opalescenţe în fiecare dintre acestea.

- Se calculează $\xi = 1/t$.

Modul de calcul

Se calculează, pentru conţinutul fiecăreia dintre eprubete, câţi moli de $Na_2S_2O_3$ se află dizolvaţi în fiecare dintre cele cinci eprubete.

Pentru aceasta, se aplică regula de trei simplă (ţinându-se seama că soluţia utilizată este de concentraţie 0,1 M:

10^{-1} mol $Na_2S_2O_3$ ---------- 1000 ml soluţie iniţială

x mol $Na_2S_2O_3$ ---------- « a » ml soluţie iniţială

de unde

$x = a.10^{-4}$ mol $Na_2S_2O_3$

Aşadar, pentru cele cinci eprubete:

$x_1 = 10^{-3}$ mol $Na_2S_2O_3$

$x_2 = 8.10^{-4}$ mol $Na_2S_2O_3$

$x_3 = 6.10^{-4}$ mol $Na_2S_2O_3$

$x_4 = 4.10^{-4}$ mol $Na_2S_2O_3$

$x_5 = 2.10^{-4}$ mol $Na_2S_2O_3$

Se calculează concentraţiile finale obţinute în cele cinci eprubete, utilizând de asemenea regula de trei simplă:

$a.10^{-4}$ mol $Na_2S_2O_3$ ---------- 10 ml soluţie finală

y mol $Na_2S_2O_3$ ---------- 1000 ml soluţie finală

şi de aici:

$y = a.10^{-2}$ mol

într-un litru de soluţie finală sau, altfel spus,

$c = a.10^{-2}$ mol/l

$c = a.10^{-2}$ M

Aşadar, pentru cele cinci eprubete:

$c_1 = 10^{-1}$ mol/l $Na_2S_2O_3$

$c_2 = 8.10^{-2}$ mol/l $Na_2S_2O_3$

$c_3 = 6.10^{-2}$ mol/l $Na_2S_2O_3$

$c_4 = 4.10^{-2}$ mol/l $Na_2S_2O_3$

$c_5 = 2.10^{-2}$ mol/l $Na_2S_2O_3$

Referatul va conţine:

- Noţiuni generale privitoare la scopul lucrării şi metodele de realizare a acestui scop;

- **Tabelul:**

Eprubeta	c (mol/l)	t (s)	ξ (s^{-1})
1			
2			
3			
4			
5			

- **Graficul**

$\xi = f(c)$ $(\xi \sim v)$

utilizând toate cele cinci puncte obţinute.

24

DETERMINAREA CONSTANTEI DE VITEZĂ PENTRU O REACŢIE DE ORDINUL I

Se definesc:

Pentru o reacţie chimică, scrisă generic sub forma:

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + \ldots \rightarrow \nu'_1 P_1 + \nu'_2 P_2 + \ldots$$

viteza de reacţie se poate defini fie ca viteza de consumare a unuia dintre reactanţi :

$$v = -(1 / \nu_i)\, d[R_i] / dt$$

fie ca viteza de formare a unuia dintre produşii de reacţie :

$$v = (1 / \nu'_j)\, d[P_j] / dt$$

semnul minus din prima variantă de definiţie datorându-se faptului că viteza de reacţie se defineşte ca o mărime pozitivă, iar $d[R_i] / dt$ este o mărime negativă, întrucât, evident, concentraţia oricărui reactant scade în timp - în cea de a doua variantă, semnul minus nu mai apare deoarece concentraţia oricărui produs de reacţie creşte în timp, $d[P_j] / dt$ fiind deci întotdeauna o mărime pozitivă.

O reacţie de forma :

$R \rightarrow \nu'_1P_1 + \nu'_2P_2 + \ldots$

se numeşte *reacţie de ordinul I.*

În acest caz, viteza de reacţie se defineşte prin relaţia :

$v = - d[R] / dt$

Consideraţii teoretice

O *lege de viteză* este o ecuaţie care exprimă viteza de reacţie în funcţie de concentraţiile speciilor implicate în reacţia respectivă.

S-a dovedit experimental că pentru o reacţie de ordinul I (scrisă ca mai sus) viteza de reacţie este, în general, proporţională cu concentraţia *[R]* a reactantului ridicată la o anumită putere :

$v = k\,[R]^n$

în care k este o constantă de proporţionalitate numită *constantă de viteză*, iar n se numeşte *ordin de reacţie* şi este, în majoritatea situaţiilor, egal cu coeficientul stoechiometric al lui R (deci egal cu unitatea).

Aşadar, putem să scriem :

$v = k\,[R]$

care, împreună cu

$v = - d[R] / dt$

conduce la concluzia că:

$$- d[R] / [R] = k\, dt$$

ceea ce reprezintă legea de viteză sub formă diferenţială.

Notând cu $[R]^0$ concentraţia lui R în momentul începerii reacţiei (deci la t = 0), prin integrare se obţine :

$$-\int_{[R]^0}^{[R]} d[R] / [R] = k\int_0^t dt$$

ceea ce reprezintă legea de viteză sub formă integrală.

De aici,

$$- \ln ([R]/[R]^0) = k\, t$$

$$\ln ([R]^0/[R]) = k\, t$$

$$k = (1/t) \ln ([R]^0/[R])$$

sau, echivalent,

$$k = (2{,}303/t) \lg ([R]^0/[R])$$

Prin reprezentarea grafică a funcţiei $\ln ([R]^0/[R])$ în raport cu timpul se obţine o dreaptă a cărei pantă este k.

Dacă se reprezintă funcţia $\ln ([R]^0/[R])$ în raport cu timpul, panta va fi, evident, k/2,303).

$[R]^0$ - conc. reactant la momentul începerii reacției

$[R]$ - conc? reactant la diverse momente de timp

Se poate aşadar determina pe această cale constanta de viteză cunoscându-se concentraţiile reactantului R la diverse momente de timp.

Reactivi folosiţi:

apă oxigenată, H_2O_2, soluţie 3%

clorură ferică, $FeCl_3$ (soluţie 0,5 M)

permanganat de potasiu, $KMnO_4$ (soluţie 0,1 N);

acid sulfuric, H_2SO_4 (soluţie 2 N).

Reacţii chimice studiate:

$H_2O_2 \rightarrow H_2O + ½\ O_2$ (*)

$5\ H_2O_2 + 2\ KMnO_4 + 3\ H_2SO_4 = 2\ MnSO_4 + K_2SO_4 + 8\ H_2O + 5\ O_2$ (**)

Scopul lucrării:

Scopul lucrării constă în determinarea constantei de viteză k pentru reacţia de descompunere a apei oxigenate (reacţie de ordinul I).

Modul de lucru:

Pentru determinarea constantei de viteză în cazul reacţiei studiate se procedează astfel:

- Se utilizeaza o biureta cu robinet, care este fixata pe un stativ metalic cu ajutorul unei cleme (figura 11).

- Biureta va fi umplută cu permanganat de potasiu 0,1 N până la diviziunea zero. $KMnO_4$

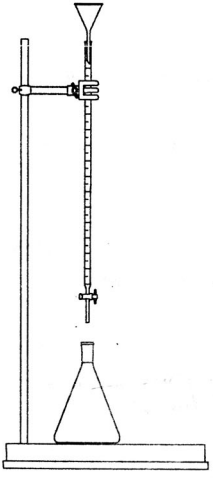


Fig.11. Dispozitivul experimental utilizat în scopul determinării constantei de viteză k pentru reacţia de descompunere a apei oxigenate

- Cu un cilindru gradat se măsoară 25 ml soluție H_2O_2 3%, care se introduc într-un balon cotat de 50 ml.

- Cu un alt cilindru gradat sau cu o pipetă se măsoară 2,5 ml soluție $FeCl_3$ 0,5 M, care se introduc de asemenea în balonul cotat de 50 ml.

- Se adaugă apă distilată în balon până se aduce la semn.

- La momentul t = 0 se ia o probă de 10 ml din balonul cotat, proba prelevată introducându-se într-un pahar Erlenmayer.

- În pahar se adaugă, cu ajutorul unei pipete, câteva picături de acid sulfuric 2N.

- Se începe titrarea (se toarnă permanganat în picătură, cu ajutorul biuretei, în paharul Erlenmayer)

- În momentul în care conținutul paharului, inițial incolor, capătă o culoare roz persistentă, se citește indicația biuretei, determinându-se astfel $V^o(KMnO_4)$.

- Operațiunea de titrare se repetă din zece în zece minute, determinându-se astfel volumele $V^1(KMnO_4)$ (pentru t = 10 min.), $V^2(KMnO_4)$ (pentru t = 20 min.), $V^3(KMnO_4)$ (pentru t = 30 min.), V^4 $(KMnO_4)$ (pentru t = 40 min.), ș.a.m.d.

Modul de calcul

Legea de viteză este, pentru reacția (*) :

$$- d[H_2O_2] / [H_2O_2] = k\,dt$$

respectiv :

$$\ln ([H_2O_2]^0/[H_2O_2]) = k\,t$$

de unde :

$$k = (1/t) \ln ([H_2O_2]^0/[H_2O_2])$$

Descompunerea apei oxigenate se realizează în prezenţă de clorură ferică drept catalizator, iar studiul cineticii chimice se bazează pe titrarea reactantului (apa oxigenată) cu permanganat de potasu în prezenţă de acid sulfuric.

Ecuaţia reacţiei care are loc la titrare este (**).

Se observă că raportul de oxido-reducere este 5/2, întrucât reacţionează cinci moli de apă oxigenată cu doi moli de permanganat de potasiu.

Concentraţia reactantuli se va exprima în funcţie de acest raport de oxido-redcere, de concentraţia permanganatului de potasiu, de volumul de apă oxigenată şi de volumul de permanganat de potasiu ce au fost implicate în reacţie

La un moment oarecare de timp :

$$[H_2O_2] = 5/2\ r\ [KMnO_4]$$

unde

$r = V(KmnO_4)/V(H_2O_2)$

Evident, la momentul iniţial,

$[H_2O_2]^0 = 5/2\ r^0\ [KMnO_4]^0$

unde

$r^0 = V^0(KMnO_4)/V^0(H_2O_2)$

Cum însă:

$V(H_2O_2) = V^0(H_2O_2)$

întrucât volumele de probă prelevate sunt identice, iar pe de altă parte, concentraţia permanganatului de potasiu fiind evident aceeaşi,

$[KMnO_4] = [KMnO_4]^0$

rezultă că :

$[H_2O_2]^0/[H_2O_2] = r^0/r$

$[H_2O_2]^0/[H_2O_2] = V^0(KMnO_4)/V(KMnO_4)$

Aşadar, o primă evaluare a constantei de viteză se poate realiza după primele două determinări :

$k = (1/t) \ln ([H_2O_2]^0/[H_2O_2])$

$k = (1/t) \ln V^0(KMnO_4)/V(KMnO_4)$

unde t = 10 min (unitatea de măsură a lui k este deci min^{-1}).

Totuşi, pentru a determina cât mai riguros valoarea constantei de viteză, se recomandă trasarea pe hârtie milimetrică a graficului

$$\ln ([H_2O_2]^0/[H_2O_2]) = f(t)$$

utilizând toate cele cinci puncte obţinute.

Acest grafic este, aşa cum s-a arătat, o dreaptă de pantă egală cu constanta de viteză k.

Referatul va conţine:

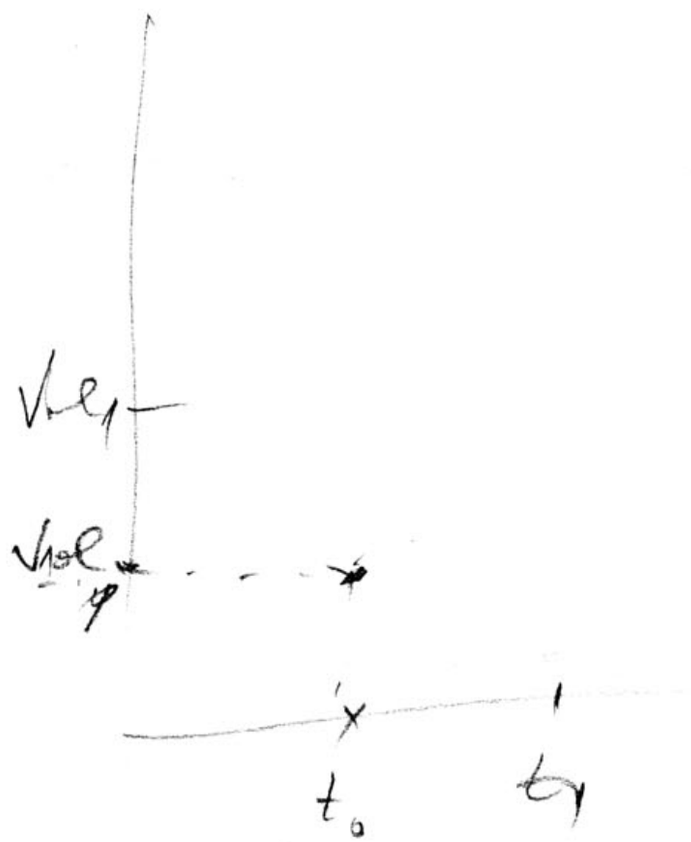
- Noţiuni generale privitoare la scopul lucrării şi metodele de realizare a acestui scop;
- Tabelul conţinând valorile volumului de permanganat de potasiu consumat corespnzătoare celor cinci titrări :

Momentul de timp (min)	Volumul de $KMnO_4$ (ml)
t =0	
t =10	
t =20	
t =30	
t =40	

- **Graficul**

  $\ln ([H_2O_2]^0/[H_2O_2]) = f(t)$

  utilizând toate cele cinci puncte obţinute(o dreaptă de pantă egală cu constanta de viteză k).



BIBLIOGRAFIE

- P. R. O'Connor, J. E. Davis, L. Haenish, W. K. MacNab, A. L. McClellan, "*Chimie. Experienţe şI principii*", Editura Ştiinţifică şi Enciclopedică, Bucureşti, 1983

- J. Tohier, "*Experiences de chimie*", Cahan, Paris, 1987

- A. Panier, M. Griffe, "*Chimie générale*", Namur, Paris, 1988

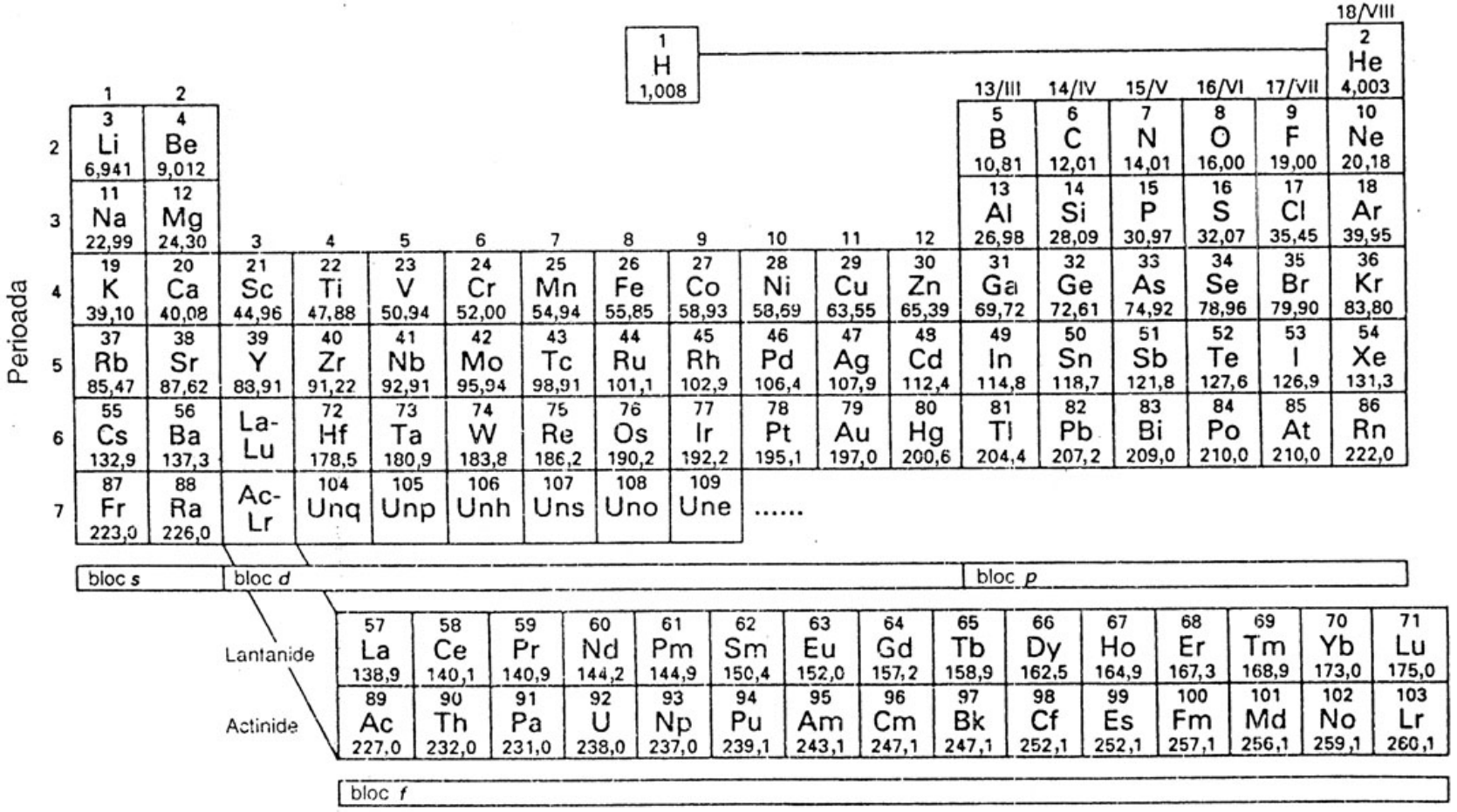
- M. Defranceschi, "*Chimie génrale et minérale*", Ellipses, Paris, 1990

- I. Gănescu, A. Gănescu, A. Barbu, "*Lucrări practice de chimie analitică*", Ed. Sitech, Craiova, 2002

- V. Mureşan, A. Reiss, "*Chimie – lucrări practice*", Reprografia Universităţii din Craiova, 1993

- V. Voiculescu, L. S. Mureşan, "*Structura atomului şi moleculei – lucrări practice*", Reprografia Universităţii din Craiova, 1995

- V. Mureşan, L. S. Mureşan, "*Chimie generală – lucrări practice*", Reprografia Universităţii din Craiova, 1996

- L. S. Sbîrnă, V. Mureşan, S. Sbîrnă, N. Mureşan, "*Legătura chimică în mecanica cuantică*", Ed. Dacia, Cluj-Napoca, 2001

TABELUL PERIODIC